ÜBER

VIVIANIT UND EISENSPAT

IN MECKLENBURGISCHEN MOOREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

A. GAERTNER

AUS

THALGAU (ÖSTERREICH).

GÜSTROW,

DRUCK DER RATSBUCHDRUCKEREI C. MICHAAL,

1897.

Referent: Prof. Dr. Geinitz

Sonderabdruck aus Archiv des Ver. d. Fr. d. Naturgesch.
Meckl. LI. 1897.

Zwei Eisenmineralien sind Gegenstand dieser Arbeit, das phosphorsaure und das kohlensaure Salz des Oxyduls. Der Vivianit und der Eisenspat kommen schon in den älteren Formationen vor, der eine als ein häufiges Versteinerungsmineral der Saurierreste und in Muschelschalen, der andere als eines der geschätztesten Eisenerze. Aber nicht um diese Vorkommnisse, die schon Gegenstand verschiedener Untersuchungen waren, handelt es sich hier, sondern um zwei eigentümliche erst im Alluvium auftretende Abarten.

Der Vivianit findet sich nämlich auch im Torf, und zwar im Gegensatz zu dem älteren monoklin krystallisierten, fast stets in erdiger Beschaffenheit, und da er durch seine blaue Farbe auffällt, ist er schon lange als natürliches Berlinerblau, Eisenblau, Blauerde oder Blaueisenerde bekannt. So hat schon im Jahre 1837 Wiegmann[1]) im Anhange zu seinen Untersuchungen über den Torf „Die Raseneisensteine und das erdige Eisenblau des Hagenbruchs“ bei Braunschweig behandelt.

Im Allgemeinen spricht nach ihm Senft[2]) über die Entstehung des Vivianits im Anschluss an die Limonitbildungen, jedoch ohne eine Analyse zu geben.

Solche stammen erst wieder aus allerneuster Zeit von Rördam[3]).

In rein referierender Weise wird der Blaueisenerde im Anschluss an den Vivianit vielfach Erwähnung gethan.

---

[1]) Wiegmann. Ueber die Entstehung, Bildung und das Wesen des Torfes. Braunschweig 1837.

[2]) Senft. Die Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildungen, Jena 1862.

[3]) Rördam. De geologiske Forholdi det nordostlige Sjeelland Kjöbenhavn 1893.

In einer ausführlichen Arbeit hat erst im Jahre 1896 van Bemmelen[1]) in den Archives Néerlandaises, T. XXX, p. 25—43 sich mit ihr beschäftigt, und zwar mit ihrem Vorkommen in den Hochmooren der Provinz Drenthe.

Vor allem zeichnen sich diese nach van Bemmelen aber aus, pag. 1: par un mode d'apparition rémarquable de la sidérose, qui à ma connaissance n'a jamais été ni décrit ni analysé.

Das doppeltkohlensaure Eisen hat immer eine grosse Rolle gespielt. Für das Vorhandensein des neutralen Karbonates in unseren Torfmooren habe auch ich nur sehr unbestimmte Andeutungen bei den schon erwähnten Autoren finden können. So meint Wiegmann zwar pag. 86: „Alle Raseneisensteine enthalten Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Eisenoxydul, kohlensaures Eisenoxydul, Humussäure und Phosphorsäure als gewisse Bestandteile“ etc., in seinen Analysen giebt er aber nirgends Kohlensäure an.

Senft, der sich mit den Limonitbildungen sehr eingehend beschäftigt und viele Beobachtungen darüber gesammelt hat, beginnt dabei mit einer Zusammenstellung aller ihm erreichbaren Analysen von im ganzen 25 verschiedenen Raseneisensteinen und bemerkt zu diesen pag. 177: „Es wird auffallen, dass unter den sämtlichen angeführten Analysen keine einzige Kohlensäure angiebt, obgleich so viele Raseneisensteine bei ihrer Geburt aus doppeltkohlensaurem Eisenoxydul bestehen, und wohl ebensoviele durch kohlensaures Wasser erzeugt werden. Das Auffallende dieser Erscheinung wird aber verschwinden, wenn man . . . . bedenkt, dass sich einerseits das Eisenoxydul sehr rasch höher oxydiert und dann seine Kohlensäure freigiebt, und andrerseits die Pflanzen, in deren Gebiet es entsteht, dem Eisensalze seine Kohlensäure entziehen und dasselbe durch ausgeschiedenen Sauerstoff rasch höher oxydieren. Es soll indes damit keineswegs die Existenz alles kohlensauren Eisenoxyduls im Raseneisenerze weggeleugnet werden“. In den beiden hierfür angeführten Beispielen kommt das Ferrocarbonat denn auch als Gemeng-

[1]) M. van Bemmelen. Sur la composition, les gisements et l'origine de la sidérose et de la vivianite dans le derri inférieur des hautes-tourbieres du sud-est de la province de Drenthe. Harlem 1896

teil vor. Als ein selbstständiges Mineral erwähnt es Senft und irgend jemand nach ihm ebensowenig, als man in irgend einem mineralogischen Werke von einem Vorkommen des Eisenspates in einem Moore der Gegenwart etwas finden wird. Wie van Bemmelen jedoch gezeigt hat, kommt derselbe in den Hochmooren der Provinz Drenthe vor und ebenso habe ich ihn in allen von mir untersuchten Mooren neben dem Vivianit beobachtet. Man kann daher wohl kaum eine allen Umständen gerecht werdende Erklärung der Entstehung des einen geben, ohne den anderen wenigsten zu kennen. Zu den Untersuchungen van Bemmelens können die meinigen in vieler Beziehung nur eine Bestätigung sein. Infolge der Heranziehung mehrerer Lokalitäten und ihres eingehenden Studiums hoffe ich in dem folgenden auch eine Ergänzung zu bieten, namentlich nachdem van Bemmelen sich bezüglich der Entstehung der beiden Mineralien mit allgemeinen Andeutungen begnügt hat.

Was hat die erst so späte Entdeckung des Eisenspats im Torfe neben dem schon lange bekannten Vivianit verursacht? Beide sind sehr unbeständige Mineralien. Dieser ist in milchig weissen Flöckchen in den Torf eingesprengt, ihn gleichsam imprägnierend. Erst an der Luft geht er in die blaue Modifikation über, aber auch diese Farbe ist unbeständig. So konnte ich in einem Graben, der, im Herbst des vergangenen Jahres frisch aufgeworfen, an beiden Seiten ganz blau gewesen sein soll, im Frühjahr darauf an den Wänden nur das gewöhnliche Gelb- bis Ockerbraun eines jeden sehr eisenschüssigen Bodens entdecken. Dieser Farbenwechsel entspricht einer allmählichen Oxydation des ursprünglich reinen Ferrophosphates zu Ferroferriphosphat, die schon nach halbstündiger Einwirkung des Sauerstoffs der Luft eine deutliche Blaufärbung bedingt. Allmählich, namentlich schnell unter dem Einfluss der Atmosphärilien, geht die Oxydation weiter bis schliesslich zum Beraunit $2Fe_2(PO_4)_2 + 3H_2O + O = 2[2FePO_4 + Fe(OH)_3]$ oder im allgemeinen einem Gemenge von Ferriphosphat mit irgend einem Hydrat des Eisenoxydes, daher die braune Farbe.

Auch das Eisencarbonat ist frisch weiss. Während aber der Vivianit bei der Oxydation durch seine blaue

Farbe jedermann auffallen muss und sich selbst als Beraunit durch seinen hohen Phosphorsäuregehalt noch immer dem Analytiker verrät, oxydiert sich der Eisenspat unter Verlust seiner Säure:

$$2FeCO_3 + 3H_2O + O = 2CO_2 + 2Fe(OH)_3$$

oder irgend einem anderen Ferrihydrat. Auch bei dem ganz frischen Material kann man leicht die Kohlensäure übersehen. Wenn man dieses natürliche Eisencarbonat mit einem Tropfen verdünnter Säure übergiesst, braust es in den meisten Fällen gar nicht auf. Auch im Reagenzrohr beginnt mit Salzsäure erst nach geraumer Zeit, namentlich beim Erwärmen die Kohlensäureentwicklung, dann aber oft so heftig, dass grosse Stücke dieses verhältnismässig schweren Minerals auf der Flüssigkeit rotieren. Und bei quantitativen Bestimmungen geht man ja gewöhnlich von dem trockenen Material aus, wo sich also die Kohlensäure grösstenteils schon verflüchtigt hat.

Ich will im Anschluss hieran den Gang mitteilen, den ich bei meinen Analysen befolgte.

Was zunächst den Vivianit angeht, so wurde behufs Untersuchung der frischen noch unoxydierten Substanz wie folgt verfahren:

Eine Portion der Substanz, die an der Fundstelle sofort in eine durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossene Flasche mit von derselben Lokalität stammendem Wasser gebracht worden war, wurde zunächst durch Schütteln und verschiedentliches Dekantieren mit kohlensaurem destillierten Wasser von der Hauptmenge der organischen Substanz getrennt, darauf in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator über P_2O_5 von der Hauptmenge anhängenden Wassers befreit und dann bei 110° im Kohlensäurestrom getrocknet und zwar in einem vorher gefüllt mit Kohlensäure tariertem Gläschen mit eingeriebenem Stöpsel. Dieses jetzt wiedergewogen, ergab die Gewichtsmenge Substanz. Diese wurde im Kohlensäurestrom in verdünnter Salzsäure zu 500 cbcm gelöst. In 100 cbcm wurden nach der Oxydation durch Fällung mit essigsaurem Natron und Nachfällung mit Ammoniak das Gesamteisen und die Phosphorsäure bestimmt. Im Filtrat mit oxalsaurem Ammon wurde der Kalk und in dessen Filtrat mit phosphorsaurem Natron die Magnesia gefällt und gewogen. Zur Bestimmung des

ursprünglich schon vorhandenen Eisenoxydes wurden weitere 100 cbcm verwandt, die mit Zinnchlorür titriert wurden. Ebenso wurde die Phosphorsäure massanalytisch bestimmt. Die salzsaure Lösung wurde zunächst neutralisiert, mit conc. Salpetersäure und salpetersaurem Ammon versetzt, mit Wasser verdünnt und gekocht. Darauf wurde die Lösung zweimal mit Molybdänlösung versetzt, nach dem Absitzen abfiltriert und das phosphorsaure Molybdänammon mit conc. Salpetersäure und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen. Der mitsamt dem Filter ins Fällungsglas zurückgebrachte Niederschlag wurde in Normalkalilauge gelöst und darauf mit Normalschwefelsäure nach Zusatz von Phenolphthaleïn die Kalilauge zurücktitriert. Es entspricht dann jeder zur Lösung des Molybdänniederschlages verbrauchte Kubikcentimeter Kalilauge 0,001 gr P_2O_5. Diese Methode, welche ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. Gonnermann-Rostock verdanke, wurde, nachdem einige gewichtsanalytische Kontrollbestimmungen eine sehr gute Uebereinstimmung ergeben hatten, in der Folge allein angewandt.

Bei der Analyse des Eisenspates liess sich dieser Gang der Kohlensäure wegen nicht anwenden, und es blieb mir nichts anderes übrig, als in einer ungewogenen Menge alle Bestandteile zu bestimmen. Es wurde daher einer der stets festen Knollen aus der mit Torfwasser gefüllten Flasche genommen, schnell abgespült und in einen Apparat zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure nach Fresenius durch Freimachen derselben mittelst Salzsäure und Auffangen und Wägen in Natronkalkröhren gebracht. Die salzsaure Lösung wurde abfiltriert, und wie oben in einem bestimmten Teil derselben mit essigsaurem Natron oder Ammoniak gefällt u. s. w.

In den meisten Fällen konnte jedoch von der lufttrockenen Substanz ausgegangen werden, wobei zuerst wieder wie oben die Kohlensäure bestimmt wurde etc.

Mangan und Schwefelsäure wurden besonders in bestimmten Teilen der Lösung bestimmt.

Der Wassergehalt wurde aus dem Verlust bestimmt.

Ebenso wurde in einigen wenigen Fällen, wo es sich nur um die Bestimmung des Gesamteisens und der Phosphorsäure neben der Kohlensäure handelte, diese im Alkalimeter aus dem Verlust bestimmt.

In beiden Mineralien fanden sich abgesehen von Eisenoxydul, Phosphorsäure und Kohlensäure beigemengt stets Pflanzenteile, Wasser, Sand und Thon, die zusammen bestimmt wurden, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia. Nur je einmal fand sich ausserdem Schwefelsäure und Mangan.

Es wurden diese Untersuchungen im Laboratorium des geologischen Instituts der Universität Rostock ausgeführt. Die Bestimmung der auf mehreren Exkursionen gesammelten Torfproben hatte Herr Dr. Früh in Zürich die Liebenswürdigkeit zu übernehmen, dem ich auch für mir persönlich gegebene Belehrungen zu danken habe. Ihm und meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Geinitz, der mir bei meinen Arbeiten stets ein freundliches Interesse schenkte, erlaube ich mir hier meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Blaueisenerde ist hierzulande wahrscheinlich viel verbreiteter, als es nach den wenigen Fundorten vielleicht scheinen mag. Mit Sicherheit bekannt geworden ist sie bisher nur von zwei kleinen Mooren in Prüzen und Laupin, in dem zu Neuendorf gehörigen Teile des Teschendorfer Moores, in der Nähe eines kleinen Bahnüberganges der Linie Teterow-Gnoien in Gr. Lunow und in Doberan am Tempelberge.

Nach diesen Vorkommnissen kann man sich nur ein beschränktes und einseitiges Blld von der Erstreckung des Vivianites machen und bei seinem teilweise nur concretionären Auftreten lässt sich durch Abbohren auch keine rechte Vervollständigung erreichen. Einen bedeutenderen Ueberblick über den Reichtum und die Ausdehnung eines Vivianitlagers gewährt nur die Wilde Wiese, ein Teil des schon oben erwähnten grossen Petschow - Teschendorfer Moores bei Rostock, den die chemische Fabrik Terra behufs Ammoniakgewinnung abbaut. Diese sechs und ein nicht untersuchtes Vorkommen in Freudenberg bei Ribnitz sind alle mir aus Mecklenburg bekannten Fundorte von Vivianit. Von ihnen gehören das zu dritt genannte und das letzte zwar nur einem

Moor an, trotzdem möchte ich sie trennen. Denn schon der Umstand, dass bei der Terra allein der Vivianit nicht in Begleitung von Eisenspat angetroffen wurde, weist auf eine Verschiedenheit hin.

Ich gehe zu einer kurzen Beschreibung der einzelnen Moore und des Auftretens des Vivianits und Eisenspates in ihnen über.

I. Teschendorf.

Das Moor liegt 12 km westlich von Rostock in einer Depression des Diluvialplateaus zwischen Teschendorf im Westen, Petschow im Norden und Lüsewitz im Osten. Sein Niveau ist 30 m über N. N. In seinem südlichen Teile, der Wilden Wiese, wird es von der Kösterbeck durchflossen, die ungefähr in der Mitte zwischen Petschow und Teschendorf in einem tiefen Thale die bis 47 m ansteigenden begrenzenden Höhen durchbricht. Die Kösterbeck entspringt heute in den Wolfsberger Seewiesen und den grössten Teil ihres Laufes wird sie von Torfablagerungen begleitet. Diese und auch die weite flache Niederung des Teschendorfer Moores sind wohl nur das ehemalige Bett des einst mächtigen Stromes der Postglacialzeit. Mit seinem allmählichen Rückgange rückte das Moor vor, bis nur noch die kleine Kösterbeck geblieben war. In seiner nördlichsten Spitze trifft es das Neuendorfer Holz, einen Laubwald. Unter diesem findet sich eine Limonitbildung, in der auch Vivianit beobachtet wurde. Am reichlichsten ist dieser jedoch in dem einerseits von dem Holze, andrerseits von dem festen Ackerboden begrenzten Ausläufer des Moores. Da dieser Teil von mehreren Längs- und Quergräben durchfurcht ist, war er auch für die Untersuchung am geeignetsten. Der Vivianit ist hier milchig weiss und ausser in Flocken auch in dünnen Adern in den Torf eingesprengt. Immer wird er begleitet von anfangs ebenfalls weissen, dann gelblich und rotbraun werdenden Knollen von Eisenspat.

Ein Graben von 72 m Länge ergab:

16 m vom oberen Ende
bei 50 cm Tiefe erstes Auftreten von Vivianit mit grusartigem Eisenspat bis 65 cm,
bei 80 cm Sand.

17 m v. o. E. desgl. 18 m v. o. E.:
bei 40 cm Beginn des Vivianites,
bei 50 cm eine 5—10 mm dicke Ader von Vivianit,
bei 60 cm Sand.
20 m v. o. E.
bei 35 cm beginnend ein grosser, fester Klumpen Eisenspat, darauf aufsitzend Vivianit,
bei 70 cm Sand.
Der Vivianit und Eisenspat treten allenthalben von 40—65 cm auf.
66 m v. o. E. Profil
0—20 cm ockerige Krume mit hellroten Concretionen,
20—40 cm graublaue Masse mit hellroten ockerigen Flammenstreifen,
40—65 cm schwarzer Torf mit vorwiegendem Vivianit.
65—75 cm Torf mit Spuren von Vivianit,
75—110 cm Torf,
bei 110 cm Wiesenkalk.

Der Sand wurde erbohrt:

bei	0	m	in	1,60	m Tiefe
„	10	„	„	1,25	„ „
„	20	„	„	0,70	„ „
„	30	„	„	3,00	„ „
„	40	„	„	4,75	„ „
„	50	„	„	4,25	„ „
„	60	„	„	4,25	„ „
„	70	„	„	4,50	„ „

Der Kalk wurde erbohrt:

bei	0—30	m	—		
bei	35	m	in	1,00	m Tiefe
„	40	„	„	1,50	„ „
„	50	„	„	1,00	„ „
„	60	„	„	1,00	„ „
„	70	„	„	1,25	„ „

Ueber die tieferen Schichten des Moores ergaben einige Bohrungen noch:

30 m v. o. E.

0—200	cm	Moor
200—210	„	Sandschicht
210—250	„	Moor, kalkreich
250—260	„	Sandschicht
260—300	„	Torf
bei 300	„	Sand.

35 m v. o. E.
0—100 cm Moor, kalkreich
100—150 „ Wiesenkalk
150—200 „ Moor, kalkreich
200—275 „ Moor
275—280 „ Sandschicht
280—450 „ Torf
bei 450 „ Sand.

60 m v. o. E.
0—100 cm Moor
100—225 „ Wiesenkalk
225—275 „ Moor, kalkreich
275—300 „ Wiesenkalk
300—425 „ Torf
bei 425 „ Sand.

Die geologische Untersuchung ergiebt ein allmähliches Tieferwerden des Moores nach Osten hin. Der Vivianit tritt dagegen überall in derselben Tiefe bei 40 cm auf und reicht bis 65 cm, spurenweise noch tiefer und stets in derselben Torfschicht, einerlei ob er von Sand, Kalk oder Torf unterlagert wird, wie es sich am besten aus dem nach den oben mitgeteilten Aufnahmen gezeichneten Profil und der beigegebenen Figur I ergeben dürfte. Zusammen mit dem Vivianit kommt in der gleichen Weise der Eisenspat vor, nur ist dieser am reichlichsten und in den grössten Concretionen unmittelbar auf Sand, in nur kleinen zerstreuten Knöllchen im weichen Torfboden.

Der Moorboden sowohl als auch der Torf zeichnen sich durch zahlreiche rote Knollen aus, die an allen Stellen hervortreten. Die Krume enthält sie in grösster Menge, ebenso die aus tieferen Schichten aufgeworfenen Maulwurfshaufen. Alle aus dem Moore kommenden Gewässer verraten durch Oxydhäutchen und dicken roten Schlamm, den sie am Grunde absetzen, den ausserordentlichen Eisenreichtum des ganzen Gebietes. Ich habe Knollen aus verschiedenen Tiefen untersucht und folgende Resultate erhalten:

I. Knollen aus der Krume:
0,4056 gr Substanz
0,0063 gr Organische Substanz
0,0075 gr Sand und Thon
0,2750 gr Eisenoxyd
0,0377 gr Kalk

0,0015 gr Magnesiapyrophosphat
0,0325 „ Phosphorsäure
0,0099 „ Kohlensäure

ergiebt:

Organische Substanz .	1,55 %
Sand und Thon . . .	1,85 „
Fe_2O_3	67,80 „
CaO	9.30 „
MgO	0,24 „
P_2O_5	8,01 „
CO_2	2,44 „
H_2O	8,81 „
	100,—

II. Knollen aus dem Moorboden, 20 cm tief:

2,4571 gr Substanz
0,0236 „ Organische Substanz
0,0441 „ Sand und Thon
1,7280 „ Eisenoxyd
0,2205 „ Kalk
0,0185 „ Magnesiapyrophosphat
0,0700 „ Phosphorsäure
0,0235 „ Kohlensäure

ergiebt:

Organische Substanz .	0,97 %
Sand und Thon . . .	1,79 „
Fe_2O_3	70,32 „
CaO	8,97 „
MgO	0,27 „
P_2O_5	2,85 „
CO_2	0,96 „
H_2O	13,87 „
	100,--

III. Knollen aus der oberen Grenze der Vivianitschicht, 40 cm Tiefe:

0,3690 gr Substanz
0,0508 „ Organische Substanz
0,0062 „ Sand und Thon
0,2173 „ Eisenoxyd
0,0056 „ Phosphorsäure
0,0067 „ Kohlensäure

ergiebt:

Organische Substanz .	13,77 %
Sand und Thon . . .	1,68 „

Fe_2O_3	58,86	%
P_2O_5	1,52	„
CO_2	1,81	„
CaO, MaO	nicht bestimmt.	

In der den Vivianit führenden Schicht finden sich rote Knollen nur spärlich, in noch tieferen Lagen nur ganz vereinzelt.

Ebenso wurden die einzelnen Bodenschichten, möglichst frei von jenen Knollen, untersucht und es ergab sich:

I. Für die Krume:

Sand	12,15	%
Fe_2O_3	14,09	„
P_2O_5	1,92	„.

Maulwurfshaufen ergaben:

	1)		2)	
Sand	11,49	%	11,15	%
Fe_2O_3	8,98	„	8,16	„
P_2O_5	1,50	„	1,33	„.

II. Für den Moorboden aus 20 cm Tiefe:

2,8345 gr	Substanz
0,5747 „	Organische Substanz
0,9205 „	Sand und Thon
0,3840 „	Gesamteisen und Phosphorsäure
0,0940 „	Kalk
0,0125 „	Magnesiapyrophosphat
0,0836 „	Kohlensäure
0,0825 „	Phosphorsäure

ergiebt:

Organische Substanz	20,28	%
Wasser und Verlust	26,23	„
Sand und Thon	32,47	„
Fe_2O_3	10,65	„
CaO	3,34	„
MgO	0,16	„
P_2O_5	2,90	„
CO_2	2,95	„
	100,—	

Die folgenden Proben wurden wegen des immer bedeutender werdenden Gehalts an organischer Substanz und Wasser verascht.

III. Für den Vivianit führenden Torf aus 40—50 cm Tiefe:

Veraschungsverlust 46,1 %

1,0141 gr Substanz
0,1377 „ Kohle
0,2521 „ Sand und Thon
0,4644 „ Eisenoxyd
0,0303 „ Kalk
0,0028 „ Magnesiapyrophosphat
0,1296 „ Phosphorsäure

ergiebt für die Asche:

Kohle	13,57 %
Sand und Thon . .	24,86 „
Fe_2O_3	45,93 „
CaO	2,98 „
MgO	0,10 „
P_2O_5	12,52 „
CO_2 berechnet . . .	2,33 „
	101,68

oder für die Gesamtsubstanz:

Organische Substanz + Wasser	53,41 %
Sand und Thon . . .	13,39 „
Fe_2O_3	24,75 „
CaO	1,60 „
MgO	0,05 „
P_2O_5	6,74 „
CO_2	1,25 „
	101,19

IV. Für den Torf unter dem Vivianit aus 70—80 cm Tiefe:

Veraschungsverlust 75,87 %

1,2246 gr Substanz
0,4668 „ Kohle
0,2136 „ Sand und Thon
0,2028 „ Eisenoxyd
0,1870 „ Kalk
0,0045 „ Magnesiapyrophosphat
0,0287 „ Phosphorsäure
0,0581 „ Kohlensäure
0,2075 „ Schwefelsaures Baryum

ergiebt für die Asche:

Kohle	38,05 %
Sand und Thon	17,45 „
Fe_2O_3	16,65 „
CaO	15,27 „
MgO	0,13 „
P_2O_5	2,35 „
CO_2	4,74 „
SO_3	5,82 „
	100,38

oder für die Gesamtsubstanz:

Organische Substanz } Wasser	85,06 %
Sand und Thon	4,21 „
Fe_2O_3	4,02 „
CaO	3,68 „
MgO	0,03 „
P_2O_5	0,57 „
CO_2	1,14 „
SO_3	1,40 „
	100,11

Für den Kalk, der manchmal ja auch das Liegende des Vivianits bildet, erhielt ich nur noch:

2,6 % Fe_2O_3 und
Spuren P_2O_5.

Im Sande konnte ich beide nicht mehr nachweisen.

Eine tabellarische Uebersicht der letzten Resultate würde ergeben:

	Org. Subst. Wasser %	Sand Thon %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	P_2O_5 %	CO_2 %	SO_3 %
Krume 0—20 cm Tiefe	—	12,15	14,09	—	—	1,92	—	-
I. Torf 20—40 „ „	46,51	32,47	10,65	3,34	0,16	2,90	2,95	—
II. Torf 40—60 „ „	53,41	13,39	24,75	1,60	0,05	6,75	1,25	—
III. Torf 60—100 „ „	85,06	4,21	4,02	3,68	0,03	0,57	1,14	1,40
Kalk	—	—	2,6	—	—	Spur	—	—

Man sieht daraus nur die Concentration des Eisens und der Phosphorsäure in der Vivianitschicht,

und dass Eisen und Kalk gegenüber den Säuren sehr im Ueberschuss vorhanden sind, da sie ursprünglich, ersteres als Oxydul, an Humussäuren und Eisen, auch an flüchtige Kohlensäure, gebunden waren.

Es enthielt:

	$Ca, Mg\ CO_3$ $CaSO_4$ %	$Fe_3(PO_4)_2$ %	FeO, CaO humuss. (FeO kohlensauer) %
I.	6,3	7,3	5,0
II.	2,9	17,0	12,0
III.	5,0	1,4	5,7

oder auf die Summe der Salze berechnet:

	$Ca, Mg\ CO_3$ $CaSO_4$ %	$Fe_3(PO_4)_2$ %	FeO, CaO humuss. (FeO kohlensauer) %
I.	34	40	26
II.	9	53	38
III.	42	10	48

Im Teschendorfer Moor nimmt also mit der Tiefe und der Organischen Substanz auch die Menge des an Humussäuren gebundenen Eisens und Kalkes zu.

Da ich bei den anderen Vorkommen überall dieselben Verhältnisse fand, habe ich dort eine so eingehende chemische Untersuchung des Torfes unterlassen, die ohnedies für den Vivianit und Eisenspat an sich von geringer Bedeutung war. Der aussergewöhnliche Eisen- und Kalkgehalt gab sich auch dem Auge schon ohne weiteres zu erkennen, ebenso die Phosphorsäure im Vivianit.

Von um so grösserer Bedeutung für die Erklärung seiner Bildung war die botanische Untersuchung des Torfes durch Herrn Dr. Früh:

I. 50—60 cm tief:

Makroskopisch: Sehr krümeliger Torf, blaugrau, voll Vivianit.

Mikroskopisch: Fast reines Filicetum, das sich schon beim Präparieren als homogen und fast ohne Mineralsplitter zeigte. Im wesentlichen prachtvoll

homogen vertorfte Treppengefässe und Prosenchymzellen, sowie Blattparenchym von Farnen. Daneben Würzelchen von Gramineen und Cyperaceen, jedoch untergeordnet.

Diagnose: Fast reines Filiceto-Caricetum.

II. 75—95 cm tief:

Makroskopisch: Aussehen von krümeligen, braunem Rasentorf. Wurzeln von Alnus (?) Etwas Limonit.

Mikroskopisch: Relativ reiner Torf, arm an Mineralsplittern. Viel zarte und stark vertorfte Würzelchen von Gramineen und Cyperaceen, viel Elemente von Farnkräutern und Laubholz (Alnus?), stark bis homogen vertorft. Tüpfelgefässe, oft in der zur Präparation verwendeten verdünnten Kalilauge perlenförmig gequollen. Korkpakete von Alnus oder Betula; Pollen von Pinus, Alnus, Betula; Sporen von Filices. Keine Diatomeen aber vereinzelt Microcystis ähnliche Algenkolonieen; kein Sphagnum.

Diagnose: Erinnert im allgemeinen sehr an I. Es ist ein unter Anwesenheit reichlichen Wassers gebildetes Rasenmoor, wahrscheinlich Erlenbruch mit Farnen, Cyperaceen, Gramineen.

III. 110 cm tief.

Die mit Salzsäure unter starkem Brausen zersetzte kalkreiche, erdige Masse hinterliess eine braune, krümelige Substanz, in welcher schwierig ab und zu Gefässreste von Farnen, Laubholz zu erkennen waren. Die übrigen Teile sind unbestimmbar. Quarzkörner. Keine Diatomeen, keine Spongillen, welche auf eine lacustre Bildung schliessen liessen.

Diagnose: Basis eines Rasenmoors.

II. Gr. Lunow.

Auch hier ist es ein Wiesenmoor. Sein Niveau liegt 30 m über N. N. Es erstreckt sich längs eines von Süden nach Norden ziehenden Wallberges und ist offenbar das zu diesem ehedem gehörende jetzt vermoorte Flussbett.

Der Vivianit wurde in einem eigens ausgehobenen Loche beobachtet, einige hundert Schritte südwestlich vom Bahnhofe Boddin, da, wo die Bahnstrecke einen kleinen Bach überschreitet. Ebenso wurde auch jen-

seits des Bahndammes durch Bohrungen Vivianit bis nahe an den Wallberg heran nachgewiesen. Derselbe fand sich allenthalben in der Tiefe von 0,85—1,0 m, wie im Teschendorfer Moor als Imprägnierung der Torfsubstanz. Es ergab diese Schicht:

53,6 Veraschungsverlust.
5,0000 gr Substanz
2,8180 „ Unlöslich
1,3685 „ Eisenoxyd
0,2016 „ Kalk
0,4675 „ Phosphorsäure
0,1600 „ Kohlensäure

ergiebt für die Asche:

Sand und Thon, Kohle	56,36 %
Fe_2O_3	27,37 „
CaO	4,04 „
P_2O_5	9,35 „
CO_2	3,20 „
	100,32

für die Gesamtsubstanz:

Veraschungsverlust. .	53,60 %
Sand und Thon, Kohle	26,12 „
Fe_2O_3	12,70 „
CaO	1,89 „
P_2O_5	4,34 „
CO_2	1,48 „
	100,13

Die botanische Untersuchung des Herrn Dr. Früh ergab:

85—100 cm Tiefe.

Makroskopisch: Krümeliger, brauner Torf von recenten Wurzeln von Phragmites durchzogen. Blaue Flecken von Vivianit.

Mikroskopisch: Vorherrschend homogen (doppleritisch) vertorfte Gewebselemente von Filices als: Treppengefässe, Prosenchymzellen, in krümelige Massen verwandeltes Parenchym, Sporen und Sporangien von Farnen. Daneben Periderm (Korkpakete), kleine Gefässe und Pollen von Alnus und Betula, relativ wenig Würzelchen von Gramineen und Cyperaceen, von welchen andere charakteristische Gewebselemente in den Präparaten fehlten und daher wahrscheinlich überhaupt in geringer Zahl vorkommen. Pollen von Pinus

(nicht Picea!) Eingestreut etwas Doppeltschwefeleisen in kugeligen Aggregaten, dann Chitin und relativ wenig Mineralsplitter.

Diagnose: Die Probe stellt einen Rasentorf vom Typus eines Farn-Erlenbruchs dar.

III. Laupin.

Bei Laupin im südlichen Mecklenburg war ein kleines Moor früher von den Bauern abgebaut worden. Auch hier konnte der Vivianit nur in einem eigens ausgehobenen Loche beobachtet werden. Es ergab sich dort:

0—20 cm Humus, sandig
20—60 „ gelber Sand
60—225 „ Torf; darin
100—125 „ Vivianit
175—225 „ Moor, sehr kalkreich
bei 225 „ Sand.

Die sich ergebende Sandaufschüttung hatte, wie man mir sagte, vor mehr als hundert Jahren stattgefunden, und es war dadurch der Moorboden für die Kultur gewonnen worden. In nächster Nähe der Vivianitfundstelle wird das Terrain von einem kleinen Bach durchflossen.

Die botanische Untersuchung durch Herrn Dr. Früh ergab:

100—125 cm Tiefe.

Makroskopisch: Torf, krümelig, von Erlenholz durchzogen, letzteres zum Teil mit Vivianit.

Mikroskopisch: Radizellen von Gramineen, Cyperaceen; gut erhaltene, homogen vertorfte Treppengefässe, Prosenchymzellen und Sporen von Farnen; Gefässe, Blattreste, Periderm von Alnus und Betula. Pollen von Pinus. Viel Doppeltschwefeleisen in Form von kugeligen Aggregaten oder vereinzelten Individuen, sowohl zerstreut im Torf, als inerhalb der Zellen von Würzelchen, von Parenchym etc.

Diagnose: Diese Probe repräsentiert einen Rasentorf vom Typus eines Erlenbruchs mit Farnen und Cyperaceen.

IV. Prüzen.

Wieder im Wiesenmoor mit einer Niveauhöhe von 5 m über N. N., nordöstlich von Tarnow bei Bützow gelegen.

Es wird von 11—20 m hohen Anhöhen umgeben. Daran anschliessend finden sich dort noch mehrere Torfablagerungen. Dasjenige, worin ich den Vivianit beobachtete, ist bereits abgebaut und zwar in diesem Jahre die letzten 5 m. In dem 81 m breiten Stich hatte ich einen der besten Aufschlüsse und habe daher nach meinen Beobachtungen auch von diesem Vorkommen ein Profil und Figur II gezeichnet. Es fand sich:

0 m vom oberen Ende
0—20 cm Krume,
20—40 „ brauner Torf,
40—70 „ schwarzer Torf mit Vivianit und einer grossen roten Concretion,
bei 70 cm Sand.

10 m v. o. E.
bei 150 cm Wiesenkalk,
bei 200 „ Sand.

18 m v. o. E.
bei 300 cm Sand.

22 m v. o. E.
bei 50 cm ein Sandrücken,
bei 200 „ Wiesenkalk,
bei 400 „ Sand.

30 m v. o. E.
bei 300 cm Wiesenkalk,
bei 500 „ Sand nicht erreicht.

40 m v. o. E.
0—20 cm Krume,
20—110 cm Torf, kalkreich, mit Vivianit.

60 m v. o. E.
bei 150 cm Wiesenkalk.

81 m v. E.
0—20 cm Krume,
20—110 cm Torf,
110—200 „ Wiesenkalk,
bei 200 „ Sand.

Im allgemeinen ergab sich folgendes Profil:
0—15 cm moorige Krume,
15—20 „ rote thonige Schicht,
20—40 „ brauner Torf,
40—100 „ schwarzer Torf mit Vivianit und Eisenspat.

In allen Schichten viele rote Knollen.

22 m vom oberen Ende fand sich ein eigenartiger Sandrücken in den Torf eingeschaltet, der das ganze Moor in derselben dargestellten Form und Grösse durchzogen zu haben scheint, da ich ihn einige Hundert Meter weiter am anderen Ende ganz ebenso wiederfand. Sieht man den Durchschnitt des Moores, und wie sich dasselbe als ein schmaler Streifen, bisweilen von Sandzwischenlagern unterbrochen in mehreren kleinen ähnlichen Torfablagerungen fortsetzt, dann muss man an einen ehemaligen Flusslauf denken, der wahrscheinlich in jenen Bachlauf führte, „den bei Tarnow mehrere meist flache Torfdepressionen, unter einander teils natürlich, teils künstlich verbunden, N.W. bei Langensee vorbei nach der Nebel entsenden[1])". Vielleicht erklärt sich hiernach auch jene eigenartige, oben erwähnte Sandeinlagerung am besten als Rest eines zweiten kleinen Wasserlaufs, der, nachdem der erste schon lange vermoort war, in neuerer Zeit wieder einsetzte, vielleicht nur in einer kurzen gerade sehr feuchten Periode. Er schnitt sich ein kleines Bett in den Torf, setzte darin Sand ab; diese Ablagerungen und der Torf wuchsen gleichzeitig weiter, letzterer jedoch alsbald stärker, und als das Wasser schliesslich wieder ganz versiegte, schloss sich der Torf über der so ganz regelmässig gestalteten Einlagerung.

Die botanische Untersuchung des Herrn Dr. Früh ergab:

40 - 60 cm Tiefe.

Makroskopisch: Krümeliger Torf mit Erlenholz und Limonit.

Mikroskopisch: Viele mehr oder weniger macerierte Würzelchen von Gramineen und Cyperaceen z. T. mit Wurzelhaaren. Einmal verkieselte Epidermis eines unbestimmbaren Grases. Daneben erheblich, wohlerhaltene bis ziemlich stark vertorfte Blättchen und Stängelchen von Hypneen, grosse Korkplatten, Gefässe von Alnus (?), Pollen von Pinus, Wintersporen von Uredineen, Gehäuse einer Arcella. Ziemlich viel Mineralsplitter, worunter relativ grosse Quarzkörner; etwas Doppeltschwefeleisen, ein Zircon (?).

[1]) E. Geinitz. Die Seen, Moore und Flussläufe Mecklenburgs. Güstrow 1886, pag. 110.

Diagnose: Die Probe gehört zu einem Rasenmoor, wieder Typus eines Erlenbruchs mit Gramineen, Cyperaceen, Hypneen.

V. Doberan.

In einem Garten am Tempelberge wurde im vorigen Jahre beim Ausheben von Löchern für Obstbäume Blaueisenerde gefunden.

Zwei Bohrungen ergaben:

0—75 cm Kulturerde,
75—80 „ Klump (Raseneisenstein),
80—130 „ schwarze Moorerde mit Vivianit, zuunterst kalkreich,
bei 130 cm Sand.

Vierzehn Meter weiter den Berg hinan fand sich:

0—60 cm Kulturerde,
60—70 „ sandiger Torf,
70—150 „ Torf,
bei 150 „ Sand.

Hiernach und vor allem nach einem Profil, das Herr Oberlehrer Algenstädt s. Z. aufgenommen und mir zu Verfügung gestellt hat, ergab sich Figur III.

Ebenso verdanke ich ihm die Mitteilung, dass ehedem ein kleiner Bach, vom Tempelberge kommend, der einen Seite des Gartens entlang floss.

Die den Torf bildenden Pflanzen wurden nicht weiter untersucht.

VI. Terra.

Der von der chemischen Fabrik Terra ausgebeutete Torfstich gehört dem grossen Teschendorfer Moor an. Dort konnte man auf vielen Hunderten von Quadratmetern in grösseren und kleineren Klümpchen den Vivianit beobachten, die in wechselnder Reichlichkeit aus dem schwarzen Torf hervorsahen. Eine durchgreifende Inprägnation des Torfes wie bei den anderen Vorkommen bildete der Vivianit hier nicht.

Ein Anschnitt ergab:

0—25 cm schwach eisenschüssige Krume,
25—40 „ schwerer schwarzer Torf,
40—45 „ weisse kalkreiche Schicht.

Darunter kam meist erst der Vivianit.

Unter dem Torf von wechselnder Mächtigkeit folgte bei 2—3 m Tiefe Wiesenkalk.

Da mir jene eigenartige, harte, durch Kalkauswitterung weiss gefärbte Schicht von 40—45 cm noch nirgends begegnet war, analysierte ich sie und fand:

1,9781 gr Substanz
0,2342 „ Kohlensäure
0,8636 „ Organische Substanz
0,0346 „ Sand und Thon
0,0350 „ Eisenoxyd
0,3775 „ Kalk
0,0155 „ Magnesiapyrophosphat
0,0187 „ Phosphorsäure

ergiebt:

Organische Substanz	43,66 %
Wasser und Verlust	20,63 „
Sand und Thon	1,75 „
Fe_2O_3	1,77 „
CaO	19,11 „
MgO	0,29 „
P_2O_5	0,95 „
CO_2	11,84 „
	100,—

was folgender Zusammensetzung, ohne Organische Substanz und Wasser und Verlust berechnet, entspräche:

6 % Fe PO_4
80,4 „ $CaCO_3$
10,6 „ CaO
1,0 „ MgO
} an Humussäuren gebunden.
2,0 „ Fe_2O_3

Das infolge des bedeutenden Abbaus in den oberen Schichten rascher ausgetrocknete Moor ist verschiedentlich gerissen und die Wände der Risse sind z. T. mit glänzenden Häutchen von Eisenoxyd überzogen. Vor allem zeichnet es sich jedoch durch das nur concretionäre Auftreten des Vivianits und das Fehlen des Eisenspats aus.

Die botanische Untersuchung des Herrn Dr. Früh ergab:

I. 40—45 cm tief, kalkreiche Schicht.

Makroskopisch: Ziemlich kompakter, erdiger Torf mit einem ca. 25 mm^3 grossen Stück Doppleri t

Mikroskopisch: Ziemlich viel homogen vertorfte Elemente von Filices mit entsprechenden Sporen. Krümelige Reste von Laubhölzern. Pollen von Pinus, Alnus, Tilia, Betula eingestreut. In einem.

Präparat eine Sphagnum-Spore. Mässig Chitin. Viel Mineralsplitter. Keine Hypneen, kein Sphagnum, keine Diatomeen.

Diagnose: Typus von Erlenbruch mit Farnkräutern, Gramineen und Cyperaceen.

II. 45–60 cm tief.

Makroskopisch: Sehr krümeliger Torf, von Erlenwurzeln und gelbbraunen Streifen von verwittertem Eisenvitriol (?) durchzogen. Ein ca. 2 cm² grosses Stück Borke von Pinus. Blaue Flecken von Vivianit.

Mikroskopisch: Stark macerierte Würzelchen von Gramineen und Cyperaceen. Stark vertorfte Reste von Laubholzblättern, Rinde und Borke (Alnus?) und von Hypneen. Pollen von Alnus, Pinus. Sporen und Sporangien von Farnkräutern, einmal von Sphagnum, ein Ringgefäss. Weder Reste von Sphagnum, noch Eriophorium, noch Diatomeen, noch Spongillen. Relativ wenig Mineralsplitter und wenig Chitin.

Diagnose: Ein Rasentorf, wahrscheinlich Erlenbruch mit Carices, Hypneen und Filices.

Für sämtliche Vorkommen ergiebt sich hiernach nach Herrn Dr. Früh: Sämtliche zur Prüfung gebrauchte Proben repräsentieren Rasenmoore. Nie fand ich Anzeichen von Hochmoortorf oder Lebertorf. Auch sind es keine faserig-filzigen Radizellentorfe, wie solche von dem subterranen Wurzelsystem von Arundinetum und Carexwiesen geliefert werden. Alle repräsentieren den Typus eines Erlenbruchs; in fast allen sind Farne eine markante Erscheinung. Ihre Reste sind ausnahmslos homogen vertorft. Humificierte, fast schwarze Teile fanden sich höchst selten. Das Moor stand also je unter reichlicher Bewässerung. Nur in einem Falle war das Auftreten von Doppeltschwefeleisen reichlich und bemerkenswert. —

Chemische Analysen, namentlich von dem krystallisierten Vivianit, finden sich in Gmelins Handwörterbuch der Chemie und den mineralogischen Werken. Während diese meist direkt gut der Formel:

$Fe_3(PO_4)_2 + 8\ H_2O$ oder

43 % FeO

28,3 „ P_2O_5

28,7 „ H_2O

entsprechen, ist das bei denjenigen von Blaueisenerde die meist aus der neusten Zeit stammen, nicht der Fall.

Nur Wiegmann fand für sein Eisenblau aus dem Hagenbruch bei Braunschweig:

FeO	42 %
P_2O_5	28 „
Humussäure	4 „
Wasser	26 „
	100,—

Dem gegenüber darf ich vielleicht die Analysen von van Bemmelen und Rördam zusamenstellen.

№	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
Organische Substanz	32,53	1,50	4,24	37,37		
Lösliches u. Verlust		—	—	—	51,40	73,36
Wasser	17.11	23,16	27,84	14,80		
Kohlensäure		1,24	—	1,46		
Sand	0,29	23,68	15,14	3,71	—	—
Fe_2O_3	33,68	37.62	2,89	4,16	—	—
FeO	—	1,92	29,53	23,34	—	—
Mn_3O_4	—	0,40	11,66	0,06	—	—
Al_2O_3	—	1,33	—	—	—	—
CaO	—	1,31	—	2,98	—	—
MgO	—	0,57	1,15	0,23	—	—
P_2O_5	16,39	6,92	7,55	12,77	6,71	7,87

Nr. 1 van Bemmelen. Vivianit aus den Hochmooren der Provinz Drenthe (wurde des Vergleichs halber von der über Schwefelsäure getrockneten auf die lufttrockene Substanz umgerechnet).

Nr. 2—6 Rördam. Vivianit aus verschiedenen dänischen Mooren.

Zwischen den Analysen der Tabelle und der Wiegmanns ergiebt sich sofort ein grosser Unterschied im Verhältnis des Eisens zur Phosphorsäure. Während die neueren sämtlich viel mehr Eisen enthalten als die Phosphorsäure zu binden vermag, ist es bei Wiegmann umgekehrt, namentlich wenn man bedenkt, dass die von ihm angegebene Humussäure z. T. auch daran gebunden gewesen sein dürfte. Ebenso giebt Wiegmann keine Organische Substanz oder Sand an für seine „von Torffasern und anderen Unreinigkeiten durch ein feines Sieb soviel als möglich gereinigte blaue Eisenerde.“ Mir ist es niemals, selbst durch Durchbeuteln durch ein engmaschiges Tuch, gelungen, den Vivianit nur einigermassen rein zu erhalten. Ich habe daher bei meinen späteren Analysen dies unterlassen, nachdem auch van Bemmelen und Rördam stets grössere Prozentbeträge für Organische Substanz angegeben haben. Dieselbe besteht aus Pflanzenteilen, wahrscheinlich auch Crenothrix-ochracea Kützing. die in sich so minimale Mengen Eisen gebunden enthalten, dass diese die Gesamtresultate nicht beeinflussen können, umsoweniger als jenes Eisen an organische Säuren gebunden ist, die durch Salzsäure nicht zersetzt werden. Es zeigen daher die geglühten Rückstände, welche den Sand und Thon angeben, stets eine schwache Rotfärbung. Einen Teil dessen, was die letzterwähnten und meine Analysen als Organische Substanz angeben, mag auch die von Wiegmann besonders aufgeführte Humussäure bez. Ulminsäure ausmachen, die ich verschiedentlich als hellbraunes Pulver abschied, aber nicht weiter gewichtsanalytisch bestimmte.

Kalk, Magnesia und Kohlensäure giebt zwar nur Rördam an, doch habe ich sie immer gefunden und möchte gerade auf sie besonderes Gewicht legen.

Von den angeführten Analysen macht nur die Wiegmann's den Eindruck, als ob sie an der noch unoxydierten Substanz ausgeführt worden wäre. Wie schon erwähnt, ist er jedoch auch von der blauen Substanz ausgegangen und hat das Eisen nur sämtlich

als Oxydul angegeben. Somit wäre die hier folgende, wobei die Substanz auf die schon angeführte ziemlich complicierte Art und Weise im Kohlensäurestrom getrocknet wurde, die erste quantitative Bestimmung des weissen Vivianits im Torfe.

I. Teschendorf.

1) 0,6970 gr Substanz
0,5085 „ Gesamteisen und Phosphorsäure
0,0212 „ Eisenoxyd
0,1800 „ Phosphorsäure
0,0255 „ Kalk
0,1465 „ Organische Substanz, Sand u. Thon

ergiebt:

Organische Substanz } Sand und Thon }	20,02 %
FeO	39,76 „
Fe_2O_3	3,07 „
CaO	3,69 „
P_2O_5	25,82 „
Verlust	6,64 „
	100,—

Ungefähr ein Monat alter, den ich aufs sorgfältigste gereinigt hatte, ergab:

2) 3,7959 gr Substanz
0,1614 „ Verlust über P_2O_5
1,1699 „ „ bei 110° getrocknet
0,2130 „ Organische Substanz
0,1497 „ Sand und Thon
1,9872 „ Gesamteisen und Phosphorsäure
0,2315 „ Eisenoxyd
0,6719 „ Phosphorsäure
0,0984 „ Kalk
0,0155 „ Magnesiapyrophosphat

ergiebt:

Organische Substanz .	5,61 %
Sand und Thon . . .	3,94 „
FeO	25,70 „
Fe_2O_3	6,10 „
CaO	2,59 „
MgO	0,11 „
P_2O_5	17,70 „
Verlust über P_2O_5 . .	4,25 „
„ bei 110° getrocknet	30,82 „
	96,82

Wieder ein Verlust von 3,18 %
auf 100,—

Nachdem Kalk und Magnesia zugegen ist, lag es nahe an Kohlensäure zu denken. Es wurde daher bei allen weiteren Analysen mit einer quantitativen Bestimmung der Kohlensäure begonnen.

Eine ein Vierteljahr alte Probe ergab:

3) 2,3084 gr Substanz
0,2859 „ Organische Substanz
0,0484 „ Sand und Thon
1,1970 „ Gesamteisen und Phosphorsäure
0,4180 „ Eisenoxyd
0,2775 „ Phosphorsäure
0,0555 „ Kalk
0,0060 „ Magnesiapyrophosphat
0,1686 „ Kohlensäure.

oder

Organische Substanz	12,39 %
Wasser und Verlust	25,95 „
Sand und Thon	2,09 „
FeO	19,55 „
Fe_2O_3	18,11 „
CaO	2,40 „
MgO	0,09 „
P_2O_5	12,02 „
CO_2	7,30 „
	100,—

Diese Analyse ergiebt das sehr interessante Resultat, dass nämlich um 5 % mehr Kohlensäure vorhanden ist, als dem Kalk und der Magnesia entspricht, und dass diese Kohlensäure an Eisenoxydul gebunden sein muss. Hier wäre demnach Eisencarbonat als Gemengteil vorhanden. Bei einer drei Monat alten Substanz wird dies nach den früheren Bemerkungen Senfts auffallen. Der Vivianit war zwar in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt worden, aber erst nachdem er schon ein Monat an der Luft gelegen hatte.

Da ich später auf diesen Punkt zurückkomme, begnüge ich mich hier damit zu betonen, dass ich bei mehreren Bestimmungen diesen hohen Wert für Kohlensäure erhielt, und dass ja auch die erforderliche Menge Eisenoxydul vorliegt.

Man darf hiernach wohl annehmen, dass die Verluste der vorhergehenden Analysen zum Teil der nicht bestimmten Kohlensäure entsprechen. Diese Beimengung des kohlensauren Eisenoxduls im Vivianit erwähnt auch van Bemmelen. Allerdings hat er sie aus seiner Analyse der getrockneten, schon völlig oxydierten Substanz nur abstrahiert und so, indem er alles gegenüber der vorhandenen Phosphorsäure überschüssige Eisen sich an Kohlensäure gebunden denkt, hat er als ursprüngliche Zusammensetzung seines Vivianites $^2/_3$ Eisenoxydulphosphat und $^1/_3$ Eisenoxydulcarbonat erhalten. Ich will nicht versäumen, hier das eine der von Senft für die Existenz des kohlensauren Eisens in den Raseneisensteinen mitgeteilte Beispiel zu erwähnen. „Eisenlohr (nach Leonh. Jahrb. 1830, S. 88 hat im Torfe von Pfullendorf im Badischen ein tropfsteinförmiges Eisenerz gefunden, welches aus einer Verbindung von 1 Teil kohlensauren Eisenoxyduls mit 2 Teilen phosphorsauren Eisenoxyds bestand".

Dem vorhergehenden entsprechend hat sich van Bemmelen nicht weiter auf die Frage eingelassen, ob das stets überschüssig gefundene Eisenoxyd sämtlich von oxydiertem Carbonat herrührt, oder nicht etwa nur teilweise.

Von dem in den Analysenresultaten angegebenen Fe_2O_3 (das mit dem stets vorhandenem Wasser zu einem Hydrat vereinigt war) stammt sicher ein Teil auch von der Oxydation des Phosphates; denn

$$2\ Fe_3(PO_4)_2 + O_3 = 4\ FePO_4 + Fe_2O_3.$$

Bei direkten Umrechnungen des Gesamteisens in Oxydul fällt dies natürlich fort. Wo Eisenoxyd jedoch von ursprünglich an Humussäuren gebundenem Oxydul, vielleicht unter intermediärer Bildung von Eisencarbonat, herrührt oder schliesslich dieses schon primär vorhanden war, wird es bei Umrechnungen wie oben zu Fehlern führen.

Das Material von 1) war, nachdem es bei 110° im Kohlensäurestrom getrocknet worden, noch weiss ohne die geringste Blaufärbung. Der gegenüber den bei den anderen Analysen sehr hohe Gehalt an Unlöslichem (Organische Substanz, Sand und Thon), welcher aber nicht weiter stört, rührt daher, dass sich eine

Trennung davon unter Vermeidung jeder Oxydation nicht durchführen liess. Trotzdem ergaben drei Bestimmungen hintereinander 2,97 %, 3,00 %, 3,07 % Fe_2O_3. Dass diese nicht von einer Oxydation des Oxydulphosphates bei dem Trocknungsprozess herrühren, möchte ich aus der auch danach noch weissen Farbe schliessen. Ich habe einmal frischen weissen Vivianit mit gewöhnlichem destillierten Wasser dekantiert und nach 10 Tagen, als er sich durch den vom Wasser absorbierten Sauerstoff schon deutlich blau gefärbt hatte, im Kohlensäurestrome in verdünnter Salzsäure gelöst und Eisenoxydul, Oxyd und Phosphorsäure darin bestimmt. Es ergab sich:

Eisenoxydul . . .	0,8208 gr
Eisenoxyd . . .	0,0256 „
Phosphorsäure . .	0,5125 „

Es hat also eine Beimengung von Eisenoxyd, die nur $^1/_{32}$ des Oxyduls beträgt, genügt die blaue Farbe hervorzurufen. Es können hiernach die 3,07 % Fe_2O_3 in unserem Falle nicht von einer Oxydation des Phosphates beim Trocknen stammen. Oder sollte die Blaufärbung nicht allein von dem Gehalt an Eisenoxydphosphat, sondern auch von einem gleichzeitigen Krystallwassergehalt abhängen?

Das Eisencarbonat dürfte im Kohlensäurestrom wohl jedenfalls unzersetzt bleiben.

Bezüglich einer Oxydation bei der Auflösung will ich erwähnen, dass ich dabei für ganz frisches Eisencarbonat stets viel geringere Eisenoxydgehalte bekam als für das Phosphat, dementsprechend, dass bei dem ersten Prozess die aus dem Oxydul frei werdende Kohlensäure dessen Oxydation verhindert. Nachdem ich jedoch bei dem Eisenspat von Teschendorf, sowie von den anderen Lokalitäten einen primären Oxydgehalt constatiert habe, glaube ich, dass ein solcher auch hier vorhanden ist. Ein Teil des Fe_2O_3 dürfte jedoch auch von einer Oxydation des Phosphates bei der Auflösung herrühren, während die des Karbonates gar nicht in Betracht zu ziehen ist. Da aber nicht zu ermitteln ist, in welchem Verhältnis die Mengen des primären und secundären, vielleicht auch noch von humussaurem Eisen stammenden Oxydes

zu einander stehen, rechne ich wie van Bemmelen alles als Oxydul und den Verlust soweit wie nötig als Kohlensäure und erhalte:

FeO	42,52 %
CaO	3,69 „
P_2O_5	25,82 „
CO_2	5,28 „
Unlöslich . . .	20,02 „
Verlust . . .	2,67 „
	100,—

Der noch verbleibende Verlust entspricht z. T. erst über 110° flüchtigem Wasser.

Aus Obigem würde sich folgende Zusammensetzung des Vivianites ergeben:

82 %	$Fe_3(PO_4)_2$
8 „	$FeCO_3$
10 „	$CaCO_3$
100,—	

Der bei der zweiten Analyse durch Trocknen im Exsikkator und bei 110° sich ergebende Verlust entspricht dem Wasser und der Kohlensäure des Eisens. Kalk und Magnesia als Carbonate angenommen, würden 2,16 % CO_2 erfordern, was den Analysenverlust von 3,18 % auf 1,02 % verringern würde, die z. T. noch Resten von Wasser und Kohlensäure entsprechen dürften.

Wieder alles in Oxydul umgerechnet würden sich noch weitere 2,46 % CO_2 als an Eisen gebunden ergeben und als Zusammensetzung des Vivianites:

78,0 %	$Fe_3(PO_4)_2$
11,5 „	$FeCO_3$
10,5 „	Ca, Mg CO_3.

Ein dem ersten ähnliches Resultat.

Ganz anders wird es bei der dritten Analyse. Für Kalk und Magnesia berechnen sich von den gefundenen . . . . . 7,30 % CO_2

	2,08 „ „
bleibt	5,22 % CO_2,
diese erfordern	8,54 % FeO
12,02 % P_2O erfordern .	18,28 „ „
	26,82 % FeO

Von 35,85 FeO im ganzen verbleiben also noch 9,03 %, die, wenn sie auch an Kohlensäure gebunden

waren, 5,51 % CO_2 entsprechen. Es ergiebt sich hiernach:

48	%	$Fe_3(PO_4)_2$
45	„	$FeCO_3$
7	„	$CaCO_3$
100,—		

Die Karbonate überwiegen hier das Phosphat, während sie in den beiden ersten Fällen nur den vierten Teil davon ausgemacht hatten, und zwar ist das Eisencarbonat, welches so bedeutend zugenommen, während das Kalkcarbonat sich in seinem Verhältnis zu dem Eisenoxydulphosphat ungefähr gleichgeblieben ist: Da diese Verschiedenheit der beiden ersten Analysen von der letzten dadurch hervorgerufen wurde, dass jene durch Dekantieren bezüglich Durchsieben gereinigt wurden, so ergiebt sich, dass das Eisencarbonat z. T. nur mechanisch beigemengt ist und sich bei seinem körnigen Habitus auf jene Arten ausscheiden liess.

Bei den folgenden Analysen wurde immer wie bei der letzten von der Substanz, so wie sie sich in der Natur fand, ausgegangen.

II. Gr. Lunow.

5,0000	gr	Substanz
1,3750	„	Organische Substanz
0,6057	„	Sand und Thon
1,2225	„	Gesamteisen und Phosphorsäure
0,1340	„	Eisenoxyd
0,2725	„	Phosphorsäure
0,3670	„	Kalk
0,0815	„	Magnesiaphosphat
0,3765	„	Kohlensäure
0,0530	„	Schwefelsaures Baryum

ergiebt:

Organische Substanz	27,50	%
Wasser und Verlust	21,76	„
Sand und Thon	12,11	„
FeO	14,69	„
Fe_2O_3	2,68	„
CaO	7,34	„
MgO	0,58	„
P_2O_5	5,45	„
CO_2	7,53	„
SO_3	0,36	„
	100,—	

Dies ergiebt als Zusammensetzung des Vivianites:

32,5 % $Fe_3(PO_4)_2$
33,5 „ $FeCO_3$
34,0 „ Ca, $MgCO_3$, $CaSO_4$.

III. Laupin.

2,4584 gr Substanz
0,7825 „ Unlöslich davon
0,2107 „ Sand und Thon
0,0454 „ Kohlensäure
0,7505 „ Gesamteisen, Mangan u. Phosphorsäure
0,4895 „ Gesamteisen
0,1460 „ Eisenoxyd
0,2500 „ Phosphorsäure
0,0245 „ Kalk

oder

Organische Substanz .	23,24 %
Wasser und Verlust .	35,85 „
Sand und Thon . . .	8,57 „
Fe_2O_3	5,94 „
FeO	12,97 „
MnO_2	0,44 „
CaO	0,99 „
P_2O_5	10,17 „
CO_2	1,83 „
	100,—

Das Mangan war als Superoxyd vorhanden, da es Chlor entwickelte, und also an keine Säure gebunden. Die Zusammensetzung des Vivianites ist danach:

80,0 % $Fe_3(PO_4)_2$
14,5 „ $FeCO_3$
5,5 „ $CaCO_3$
100, —

IV. Prüzen.

2,5088 gr Substanz
0,6739 „ Organische Substanz
0,0988 „ Sand und Thon
0,6295 „ Gesamteisen und Phosphorsäure
0,1600 „ Eisenoxyd
0,2725 „ Phosphorsäure
0,0770 „ Kalk

0,0035 g Magnesiapyrophosphat.
0,0100 „ Kohlensäure

oder

Organische Substanz	26,87 %
Wasser und Verlust	42,20 „
Sand und Thon	3,92 „
Fe_2O_3	6,37 „
FeO	7,07 „
CaO	3,07 „
MgO	0,05 „
P_2O_5	10,86 „
CO_2	0,39 „
	100,—

Nur 0,05% MgO und 0,42% CaO werden zur Bindung der 0,39 % CO_2 verbraucht; 2,65 % CaO sind mehr vorhanden als die Kohlensäure zu binden vermag.

Andrerseits erfordern 12,80 % FeO nur 8,42 % P_2O_5, bleiben . . . . . 2,44 % P_2O_5
2,65 % CaO erfordern . . . . . 2,24 „ „
bleiben 0,20 % P_2O_5,

die von einem kleinen Verlust an Eisen oder Kalk herrühren. Dieser Vivianit ist daher zusammengesetzt:

80 % $Fe_3(PO_4)_2$
17 „ $Ca_3(PO_4)_2$
3 „ Ca, $MgCO_3$
100,—

V. Doberan.

4,2196 gr Substanz
1,0180 „ Organische Substanz
0,0968 „ Sand und Thon
1,8685 „ Gesamteisen und Phosphorsäure
1,4240 „ Eisenoxyd
0,3000 „ Phosphorsäure
0,0615 „ Kalk
0,0208 „ Kohlensäure

oder

Organische Snbstanz	24,14 %
Wasser und Verlust	27,67 „
Sand und Thon	2,28 „
Fe_2O_3	34,03 „
FeD	2,88 „
CaO	1,46 „
P_2O_5	7,05 „
CO_2	0,49 „
	100,—

VI. Terra.

2,1789 gr Substanz
0,5272 „ Organische Substanz.
0,0125 „ Sand und Thon
1,1215 „ Gesamteisen und Phosphorsäure
0,2840 „ Eisenoxyd
0,3563 „ Phosphorsäure
0,0350 „ Kalk
0,0059 „ Kohlensäure

oder

Organische Substanz	24,19 %
Wasser und Verlust	24,06 „
Sand und Thon	0,58 „
Fe_2O_3	13,05 „
FeO	19,88 „
CaO	1,61 „
P_2O_5	16,36 „
CO_2	0,28 „
	100,—

Von dem im Torfe vorkommenden Eisenspate lässt sich schwer eine Analyse geben. Die, welche van Bemmelen davon giebt, die erste überhaupt, ist:

Organische Substanz	8,2 %
Wasser bei 100° flüchtig	14,2 „
Wasser fester gebunden und letzte Spuren CO_2	11,82 „
Fe_2O_3	63,5 „
CaO	1,45 „
MgO und Alkalien	0,2 „
P_2O_5	0,2 „
SO_3	0,4 „
	100,—

Aus dieser von der bereits völlig oxydierten Substanz ausgehenden Analyse ersieht man nicht unmittelbar, dass man es mit einem kohlensauren Salz zu thun hat und nur durch Berechnung ergiebt sich daraus folgende Zusammensetzung:

88,3 % $FeCO_3$
2,55 „ $CaCO_3$
0,2 „ P_2O_5
0,7 „ MgO, Alkali SO_3 und Verlust
8,2 „ Organische Substanz

Indem van Bemmelen in weiteren frischen Proben die Mengenverhältnisse des Eisens, Calciums und der Kohlensäure bestimmte, hat er erst erwiesen, dass die beiden Carbonate auch wirklich vorlagen. Er hat dabei Verluste der Säure gegenüber den Metallen von 3,5 %, 6,3 %, 5,1 % auf die Summe bezogen; trotz seiner gegen eine Oxydation angewandten Vorsichtsmassregeln hat er aber angenommen, es rührten jene nur von Arbeitsfehlern her.

Bei meiner ersten Analyse ging ich von einer äusserlich schon ganz braunroten und trockenen Probe von Eisenspat aus. Ich begann mit einer direkten Bestimmung der Kohlensäure.

I. Teschendorf.

2,5569	gr	Substanz
0,7301	„	Kohlensäure
0,0796	„	Organische Substanz
0,0139	„	Sand und Thon
1,5190	„	Gesamteisen und Phosphorsäure
0,3480	„	Eisenoxyd
0,0325	„	Phosphorsäure
0,1940	„	Kalk
0,0250	„	Magnesiapyrophosphat

oder

Organische Substanz .	3,11 %
Wasser und Verlust .	5,32 „
Sand und Thon . . .	0,54 „
Fe_2O_3	13,60 „
FeO	40,08 „
CaO	7,18 „
MgO	0,35 „
P_2O_5	1,27 „
CO_2	28,55 „
	100,—

Obschon für 7,18 % CaO und 0,35 % MgO 5,64 % und 0,38 % CO_2 abgehen, verbleiben noch 22,53 % CO_2, die an Eisenoxydul gebunden sein müssen und zwar an 37,00 % FeO. Zwar werden für 1,27 % P_2O_5 noch 1,93 % FeO verbraucht, aber von den 40,08 % hinterbleiben noch immer 1,15 %. Das ist wohl der beste Beweis, dass die Zersetzung und Oxydation auch des modernen Eisenspates nicht so schnell vor sich geht, als man meistens und z. B. auch

Senft in den oben erwähnten Bemerkungen annimmt. Es erklärt sich das leicht aus der Knollengestalt des Eisenspates. Zunächst oxydiert sich die Aussenfläche und bildet ringsherum eine Eisenoxydhydratschicht, durch welche die Oxydation nach dem noch frischen Kern nur langsam fortschreitet. Ist der Eisenspat gepulvert, dann geht die Zersetzung allerdings schnell vor sich, doch bei der leichten Löslichkeit ist eine Zerkleinerung des Materials für die Analyse ganz unnötig.

Es fanden sich 13,60 % Fe_2O_3. Als Hydrat nach der Formel $Fe(OH)_3$ würden diese 4,6 % H_2O erfordern. Diese von 5,32 % H_2O abgezogen, ergäbe sich für die 3,11 % Organische Substanz und den eventuell vorhandenen Thon nur noch 0,72 % H_2O. Möglicher Weise ist zwar nur ein wasserärmeres Hydrat des Eisens vorhanden, jedenfalls gehört aber zu $FeCO_3$ als solchem kein Wasser, etwa Krystallwasser.

Hiernach bin ich bei den folgenden Analysen von der frischen ungewogenen Substanz ausgegangen, wobei ich nach der quantitativen Bestimmung aller Bestandteile, diese auf ihre Summe bezogen, in Prozente umrechnete. Ich habe dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass allen von mir untersuchten Eisenspaten schon ursprünglich Eisenoxydhydrat beigemengt ist und zwar wie später noch ausgeführt werden wird, in einem bestimmten Verhältnis zum Kalkgehalt. Danach würde sich als ungefähre Zusammensetzung dieses Eisenspates ergeben:

74,0 %	$FeCO_3$
3,5 „	$Fe_3(PO_4)_2$
9,0 „	$Fe(OH)_3$
13,5 „	$Ca_1\ MgCO_3$
100,—	

II. Gr. Lunow.

0,8834 gr	Kohlensäure
0,1607 „	Organische Substanz
0,0150 „	Sand und Thon
0,1840 „	Fe_2O_3
1,3608 „	FeO
0,1815 „	CaO
0,0068 „	MgO
0,0825 „	P_2O_5
2,8747 gr	Substanz

ergiebt:

Organische Substanz .	5,57 %
Sand und Thon . . .	0,51 „
Fe_2O_3	6,39 „
FeO	47,39 „
CaO	6,30 „
MgO	0,24 „
P_2O_5	2,85 „
CO_2	30,75 „
	100,—

Auf 2,85 % P_2O_5 werden verbraucht 3,63 % FeO: verbleiben von 47,39 % noch 43,76 % FeO.

Andrerseits sind zur Bindung von 6,30 % CaO und 0,24 % MgO = 4,98 % und 0,26 % CO_2 erforderlich. Die noch übrigen 26,51 % CO_2 entsprechen 41,76 % FeO. 2,0 % FeO sind im Ueberschuss vorhanden; jedenfalls entsprechen sie Verlusten an Kohlensäure oder sie waren an Humussäuren gebunden.

6,39 % Fe_2O_3 bleiben zurück, und ich kann nicht glauben, sie wären durch Oxydation des kohlensauren Eisens entstanden. Da die ganze Auflösung sich in der schützenden Atmosphäre der sich entwickelnden Kohlensäure vollzog, waren sie offenbar von Anfang an als Hydrat vorhanden. Die Zusammensetzung dieses Eisenspates wäre demnach:

72,5 %	$FeCO_3$
7,0 „	$Fe_3(PO_4)_2$
8,5 „	$Fe(OH)_3$
12,0 „	Ca, $MgCO_3$

III. Laupin.

0,4876 gr	Kohlensäure
0,1312 „	Organische Substanz
0,0126 „	Sand und Thon
1,5511 „	Eisenoxydul
0,0080 „	Eisenoxyd
0,0185 „	Kalk
0,4813 „	Phosphorsäure
2,6903 gr	Substanz

ergiebt:

Organische Substanz .	4,87 %
Sand und Thon . . .	0,47 „
Fe_2O_3	0,29 „
FeO	57,65 „
CaO	0,69 „
P_2O_5	17,89 „
CO_2	18,14 „
	100,—

Auch in diesem Falle würde wieder wie oben noch ein Ueberschuss von 0,9 % FeO über die Säuren bleiben. Diesen wieder als Carbonat gerechnet, ergiebt:

50 % $FeCO_3$
48 „ $Fe_3(PO_4)_2$
0,5 „ $Fe(OH)_3$
1,5 „ $CaCO_3$
100,—

IV. Prüzen.

0,6776 gr Kohlensäure
0,0420 „ Organische Substanz
0,2532 „ Sand und Thon
1,0485 „ Eisenoxydul
0,6460 „ Eisenoxyd
0,3255 „ Kalk
0,0047 „ Magnesia
0,1900 „ Phosphorsäure
3,1875 gr Substanz

ergiebt:

Organische Substanz .	1,31 %
Sand und Thon . . .	7,94 „
Fe_2O_3	20,27 „
FeO	32,89 „
CaO	10,21 „
MgO	0,15 „
P_2O_5	5,96 „
CO_2	21,27 „
	100,—

Auch hier wird ein Ueberschuss von 2,1 % FeO als an Kohlensäure gebunden in Rechnung gebracht: Es ergiebt sich:

39 % $FeCO_3$
15 „ $Fe_3(PO_4)_2$
27 „ $Fe(OH)_3$
19 „ Ca, $MgCO_3$
100,—

Im Anschluss an den Eisenspat will ich zwei Analysen einer eigenartigen roten Concretion mitteilen, die ich in Prüzen fand:

3,4392 gr Substanz
0,0937 „ Organische Substanz
0,4168 „ Sand und Thon
1,8670 „ Gesamteisen und Phosphorsäure

1,4880 gr Eisenoxyd
0,3825 „ Phosphorsäure
0,3660 „ Kalk
0,0100 „ Magnesiapyrophosphat
0,1095 „ Kohlensäure

Ausserdem hatte die ursprüngliche Substanz beim Trocknen bei 110° 5,73% verloren. Dies ergiebt:

Organische Substanz .	2,73 %
Sand und Thon . . .	12,11 „
Fe_2O_3	43,16 „
CaO	10,64 „
MgO	0,10 „
P_2O_5	11,12 „
CO_2	3,19 „
Wasser bei 110° flüchtig	5,73 „
„ erst darüber „	11,72 „
	100,—

3,19 % CO_2 entspricht 0,10 MgO und 3,92 % CaO, die übrig bleibenden 6,72 % CaO wieder 5,68 % P_2O_5. 5,44 % P_2O_5 müssen also noch an Eisen gebunden sein und zwar an 8,30 % FeO oder 7,46 % Fe_2O_3. Es bleiben demnach noch 35,70 % Fe_2O_3, die ursprünglich vorhanden und mit Wasser zu Oxydhydrat vereinigt gewesen sein können. Das noch übrige Wasser gehört zu der Organischen Substanz und dem Thon. Um die obige Annahme sicher zu stellen, wurde eine frische aus dem Kern der Concretion genommene Probe nach Analogie der Eisenspatanalysen untersucht. Es ergab sich:

0,2833 gr Organische Substanz
0,3424 „ Sand und Thon
1,4385 „ Eisenoxyd
0,1066 „ Eisenoxydul
0,3975 „ Phosphorsäure
0,4885 „ Kalk
0,0052 „ Magnesia
0,0679 „ Kohlensäure

3,1299 gr Substanz

ergiebt:

Organische Substanz .	9,05 %
Sand und Thon . . .	10,94 „
Fe_2O_3	45,96 „
FeO	3,41 „
Latus	69,36 %

Transport	69,36 %
CaO	15,61 „
MgO	0,17 „
P_2O_5	12,70 „
CO_2	2,16 „
	100,—

2,16 % CO_2 verlangt zur Bindung 0,17 % MgO und 2,75 % CaO. Die übrigen 12,86 % CaO wieder 10,87 % P_2O_5. Deren Rest 1,83 % entspricht aber nur 2,78 FeO, sodass auch hier 0,63% FeO übrig bleiben. Hiernach würde sich für jene Concretionen ergeben:

I. Für die Rinde:

17 %	$Fe_3(PO_4)_2$
59 „	$Fe(OH)_3$
15 „	$Ca_3(PO_4)_2$
9 „	Ca, $MgCO_3$
100,—	

II. Für den Kern:

5,0 %	$Fe_3(PO_4)_2$
64,5 „	$Fe(OH)_3$
25,0 „	$Ca_3(PO_4)_2$
5,5 „	Ca, $MgCO_3$
100,—	

V. Doberan.

3,0846 gr	Substanz
0,1863 „	Organische Substanz
1,0282 „	Sand und Thon
1,1650 „	Eisen und Phosphorsäure
0,2075 „	Phosphorsäure
0,0280 „	Kalk
0,0100 „	Kohlensäure

ergiebt:

Organische Substanz .	6,04 %
Sand und Thon . . .	33,33 „
Wasser und Verlust .	21,63 „
Fe_2O_3	31,05 „
CaO	0,91 „
P_2O_5	6,72 „
CO_2	0,32 „
	100,—

Das Resultat dieser Analyse des sogenannten Klumps ergiebt von selbst, dass mir hier kein frisches

Material, sondern nur schon völlig oxydiertes zur Verfügung stand. Ich kann daher nicht sagen, ob auch hier ein Eisenspat oder nur ein gewöhnlicher Raseneisenstein vorgelegen hat.

VI. Terra.

Hier habe ich keinen Eisenspat beobachtet.

Aus einem nun leicht ersichtlichen Grunde habe ich bei V. und VI. schon beim Vivianit unterlassen, die ursprüngliche Zusammensetzung zu berechnen, da ja bei diesen Vorkommen, jedenfalls dem letzteren das gegenüber der Phosphorsäure überschüssige Eisen nicht als kohlensaures Oxydul vorgelegen zu haben braucht, sondern vielleicht von Anfang an als Oxyd.

Vivianit und Eisenspat habe ich wie die geologische und botanische Untersuchung ergeben hat, nur in Wiesenmooren gefunden. Ebenso ist der Hagenbruch Wiegmanns ein solches und wird auch von weissem Sande umlagert. Die von Rördam mitgeteilten Vorkommnisse dürften ebenfalls Rasenmooren angehören, doch macht er darüber keine nähere Mitteilung. Dagegen gehört das von van Bemmelen beschriebene Vorkommen nicht direkt hieher, sondern zu jenen Mooren, die man als Mischmoore bezeichnet[1]). Es sind das gleichfalls ursprüngliche Wiesenmoore, die aber, nachdem eine weitere Inundation durch kalkreiches Wasser nicht mehr stattfand, ihren Charakter änderten, manchmal wie in den Hochmooren der Provinz Drenthe, nach intermediärer Ansiedlung einer Waldflora. Diese ging durch Ueberwuchern von Moosen zu Grunde und nun findet sich über dem Wiesenmoor ein echtes Hochmoor. Wie schon aus dem Titel der Schrift van Bemmelens hervorgeht, hat auch er den Eisenspat und Vivianit nur im Darg jener Wiesenmoorschicht unter dem Hochmoor gefunden, welche unmittelbar wieder auf weissem Sande ruht. Senft sagt nur, dass Vivianit sich namentlich in den Limonitlagern findet, welche sich auf dem Grunde von solchen Mooren bilden, deren Torfmasse vorherrschend aus den Resten von den Holzgewächsen, Haiden, Preisseln, Weiden, Erlen oder von Schilfen, Smisen, Woll-, Riedgräsern und Algen besteht.

[1]) Früh. Ueber Torf und Dopplerit. Zürich 1883.

Demgegenüber teilt Hjalmar von Feilitzen in seiner Inauguraldissertation: „Die Zusammensetzung und die Peutosane des Torfs", Göttingen 1897, folgendes Profil vom Speckener Moor in Oldenburg mit (pag. 10—11):

Alles Hochmoor. { In 20—100 cm Tiefe Sphagnetum
„ 100—200 „ „ Sphagneto-Eriophoretum
„ 200—300 „ „ Eriophoreto-Callunetum,

„Brenntorf, schlecht zersetzt". „Der Untergrund bestand hier aus einem sandig-thonigen Geschiebemergel mit Kreidestücken und Feuersteinen und enthielt nesterweise Vivianit".

Abgesehen von diesem nur concretionären Vorkommen des Vivianits scheinen die beiden in Rede stehenden Mineralien also Wiesenmoorbildungen zu sein. Die direkte Unterlage des Vivianits kann ausser Torf auch Wiesenkalk oder Sand sein.

Der Eisenspat fand sich in den von mir beobachteten Fällen über Sand stets in den grössten Klumpen von über einem Kubikfuss z. B. in Teschendorf. Sonst waren dieselben nur bis ungefähr einen Kubikcentimenter gross. Eine entsprechende Beobachtung über Morasterze hat schon 1801 Blumhof gemacht, ferner „dass das Erz zuoberst als feiner Ocker erscheine, tiefer werde es grobkörnig wie Sand oder Steingrus". Einmal habe ich in Teschendorf richtigen Steingrus gefunden zu haben geglaubt, überzeugte mich dann jedoch, dass es Eisenspat in kleinen, aus lauter bohnengrossen, scharfkantigen Stückchen bestehenden Häufchen war. Trotz der anscheinend völlig gleichen Erscheinungsform war das Morasterz Blumhofs wohl kaum Eisenspat. Ich halte diesen vielmehr für ein wirklich seltenes Mineral, das sich nur unter ganz besonders günstigen Umständen im Torfe vorfindet. Beim Vivianit ist dies in dem Masse zwar nicht der Fall, aber die zwei Mineralien haben doch so vieles gemeinsam, dass ich die Grundursachen ihrer Bildung gemeinsam behandle.

Beider Auftreten setzt in erster Linie einen grossen Eisenreichtum des Moores voraus. Wenn man sieht, einen wie grossen Teil der ganzen Masse z. B. an der von mir untersuchten Stelle in Teschendorf die Eisenmineralien ausmachen, ist man versucht, ihre Entstehung an ganz aussergewöhnliche Ereignisse

zu knüpfen. Und doch sind diese mehr oder weniger nur concretionären Vorkommen vielleicht nur geringfügig gegen manche zusammenhängende Raseneisenerzlager von 0,3 m und mehr Mächtigkeit, die z. B. in Masuren und Mecklenburg s. Z. sogar verhüttet wurden.

All dies Eisen, das im norddeutschen Tieflande in den Mooren, auf dem Grunde der Seen und in vielen Feldern liegt, stammt aus der Zersetzung der Mineralien diluvialer Geschiebe. Unter der Einwirkung des Wassers lieferten diese Lehm. Dessen Thon wurde im Wasser suspendiert und fortgeführt, während das Eisen sich als Oxydhydrat um die Quarzkörner absetzte. In diesen eisenschüssigen Sand gebettet ruhen alle von mir untersuchten Moore, und dass diese von ihm ihr Eisen genommen haben, beweist die Thatsache, dass die Sande in Berührung mit dem Torfe auf einige Tiefe entfärbt und eisenfrei sind.

Eine Veranschaulichung des oben angeführten Aufbereitungsprozesses und zugleich eine zweite Art der Zuführung des Eisens ergiebt die beigegebene Figur III. Es ist das Profil der kleinen Torfablagerung von Doberan unter einem Garten am Tempelberge. Der grösste Teil des Gartens besteht aus einem fetten fruchtbaren Lehm. Am oberen Ende ist der Boden sandig. Von dort vierzehn Schritt zurück, ungefähr 75 cm niederer findet sich unter der Humusschicht sogenannter Klump. Diese Stelle giebt das Profil wieder. Ueber die dünne Torfschicht, deren graue Sandunterlage entgegen der Oberflächensteigung langsam nach NO ansteigt, und noch über sie hinaus, erfolgte vom Berge her ein allmählicher Absatz von Letten, der das ganze Gebiet des Gartens überdeckte. Der schwerere Sand blieb auf dem höher gelegenen Teile zurück und wurde von seinem Eisenoxydhydrat zu einer ortsteinartigen Masse verkittet. Nach der Ueberdeckung mit einer Humusschicht wurde diese durch die im Regenwasser gelöst von oben eindringenden Humussäuren ausgelaugt und das Eisenoxyd als humussaures Eisenoxydulammoniak in den Torf geführt, der auch seinerseits Fe_2O_3 zu FeO reducierend und lösend einwirkte. So blieb denn nur unter der undurchlässigen Thonschicht der Raseneisenstein erhalten. Unter ihm fand sich der Vivianit.

Man sieht hier deutlich, wie das Eisen auch von oben in Torf gelangen kann. Der Thon wird in vielen Fällen im Laufe der Zeit vom Wasser wieder fortgeführt, oft aber findet man den Torf auch durch ihn geschichtet. Eisen giebt namentlich der Sand, weniger der Thon an den Torf ab.

Drittens würde hierzu noch kommen, dass das Eisen in Lösung von anderswoher zugeführt wird. In Gr. Lunow befindet sich unmittelbar neben dem Moor ein bedeutender von Bäumen bestandener Wallberg. Deren Wurzeln vermögen durch ihre Humussäuren selbst felsigen Boden aufzuschliessen — so habe ich z. B. bei einer Bohrung gleich am Wallberg vollständig zersetzten Glimmer gefunden —. Das Eisen als humussaures Eisenoxydulammoniak in Lösung sickert in das tiefer gelegene Moor und kann hier wieder zum Absatz gelangen. Etwas ähnliches ist wohl überall der Fall, wo ein Moor an bewaldete Bodenerhebungen grenzt.

So stammt all das Eisen aus den diluvialen Geschieben. Bei deren enormer Mächtigkeit im norddeutschen Tiefland würden sich noch bedeutend grössere Erzablagerungen erklären lassen, als sie bis jetzt in den Raseneisensteinen unserer Moore vorliegen.

Aehnlich verhält es sich mit den oft sehr mächtigen Kalkablagerungen in allen Mooren, wo ich Vivianit und Eisenspat gefunden habe. Der Kalk stammt ebenfalls aus den stets kalkhaltigen Diluvialsanden, oder aus Mergeln und gelangt wie das Eisen gelöst in den Torf. Abgesehen von dem, was Conchylien und Pflanzen niederschlagen, ist sein Absatz, wie wir sehen werden, ganz der gleiche wie der des Eisenoxyduls; denn auch der Kalk findet sich ausser als Carbonat und Humat, als Phosphat.

Die wichtigste Frage ist nun, woher kommen Kohlensäure und Phosphorsäure! Um sie zu beantworten, möchte ich ganz kurz auf den Torfbildungsprozess eingehen[1]). Man erklärt ihn als einen eigentümlichen Verwesungsvorgang der Pflanzensubstanz infolge mangelnden Luftzutritts, grosser Feuchtigkeit

[1]) Früh. Ueber Torf und Dopplerit. Zürich 1883.

und gleichmässiger niederer Temperatur. Es ist ein Mittelding zwischen Verwesung und Fäulnis, deren letzteren Produkte er liefert, unter Entwicklung von Sumpfgas eine kohlenstoffreichere Substanz. Demgegenüber legt die Bildung von Kohlensäure, Ammoniak, in den tieferen Schichten auch von Salpetersäure nach Oswald, der Verwesung eigene Produkte, von einer gleichzeitigen Oxydation Zeugnis ab. Dieselbe ist abhängig von der Menge der im Torf vorhandenen Mineralsubstanzen, die man keineswegs als eine nebensächliche Beimengung ansehen darf. Durch sie wird vor allem die Bildung der für den Torf charakteristischen Humussubstanzen gefördert. Namentlich ein grosser Eisenoxydulgehalt trägt dadurch, dass sich dasselbe stets zu oxydieren strebt und den so absorbierten Sauerstoff wieder zur Oxydation der Pflanzensubstanz zu Humin-, Ulmin- und schliesslich Quellsäure abgiebt, sehr zu einer homogenen Vertorfung bei. Der Torf, in dem ich den Vivianit und Eisenspat fand, ist infolge des enormen Eisenoxydulgehaltes fast vollkommen strukturlos, ungemein kompakt und hart, giebt glänzende Schnittflächen und verbrennt mit sehr bedeutender Hitze. Daher gilt nach Senft auch Vivianit in Ostfriesland als ein Anzeichen von gutem Torf. Hierzulande wird sein Wert als Brennmaterial jedoch durch den gar zu bedeutenden Aschengehalt beeinträchtigt. Da also die Oxydation vom Eisenoxydulgehalte abhängt, die Kohlensäure aber das höchste Oxydations- und Endprodukt der Humussäuren ist, ergiebt sich, dass jemehr Eisen, desto mehr Kohlensäure vorhanden sein wird, die im Moore absorbiert bleibt.

Alle Phosphorsäure war ursprünglich an Kalk gebunden. Sie kann nämlich aus dem Apatitgehalte des Substrats oder, als solcher gelöst, durch die Gewässer, die das Moor durchfliessen, in den Torf gelangt sein. Doch dürften dies nur geringe Mengen sein.

Oder sie rührt von den basischen Kalkphosphaten tierischer Reste her. Aber ich glaube nicht, dass es genügt, dabei wie van Bemmelen nur an den Phosphorsäuregehalt des Chitins der Käfer und anderer niederer Formen zu denken. Diese Phosphorsäurequellen haben die Hochmoore mit ihren oft minimalen Phosphorsäuregehalten ebenso gut. Man darf nicht

vergessen, dass unsere Moore eine geologisch sehr kurze Entstehung haben. Dazu fand sich der Vivianit in den Mooren, die ich untersuchte, noch in den obersten, also jüngsten Schichten, nie tiefer im Torf als einen Meter. Der grosse Faktor Zeit tritt hier zurück.

Die Untersuchung des Herrn Dr. Früh hat für alle geprüften Vorkommen in der den Vivianit führenden Torfschicht als vorherrschend eine Erlen- und Farnvegetation, sehr dagegen zurücktretend Schilf und Ried nachgewiesen. Aus eben diesen und meinen geologischen Befunden folgt, dass hier Torfausfüllungen ehemaliger Flussläufe d. h. sogenannte Moor-, speziell Erlenbrüche vorliegen. Diederichs schildert diese[1]): „Wie schon der Name sagt, sind diese meistens von Erlen bewachsen. Neben ihnen sind der Haselstrauch, die Eiche, der Faulbaum (Prunus Padus) und andere am zahlreichsten vertreten. Sie bilden meistens ein dichtes Gestrüpp, das mitunter durch das massenhafte Vorkommen des Hopfens und Geissblattes fast undurchdringlich wird. Durch die Mitte einer solchen Niederung schlängelt sich gewöhnlich noch eine schmale Wasserader, sie ist der kleine Ueberrest des ehemaligen Diluvialstromes.“ Da nach Senft sowohl Erlen, als Schilf- und Riedgräser viel Phosphorsäure zu ihrem Aufbau brauchen, wurde die ganze, im Boden schon vorhandene, auf die eine Schicht concentriert. Ebenso sammelte sich aber auch das ganze tierische Leben in dem Waldesdickicht, an dem durchfliessenden Bach hatte das Wild seine Tränke, und es ist natürlich, dass gerade hier auch die Tiere vielfach verendeten. „Alljährlich sterben nun in diesem dunklen Gebüsch eine Menge von Aesten und Stämmen ab, sie sammeln sich an dem feuchten Boden an und bilden schliesslich eine mächtige Modermasse, auf der Phragmites, Carices und andere Sumpfpflanzen gedeihen und durch ihre absterbenden Rhizome und Stämme die Torfmasse vermehren“. Zugleich damit mehren sich die Tierleichen, ihre Fäkalien, und so stapelt sich in einer einzigen dünnen Schicht die Phosphorsäure an.

Diederichs. Ueber die fossile Flora der mecklenburgischen Torfmoore. Güstrow 1894 pag. 18—19.

Bei den oft grossen Tiefen dieser Moore bis 5 m braucht ihre uranfängliche Entstehung aus ehemaligen ausdehnteren Flussläufen von keinem Einfluss mehr auf die obersten Torfschichten zu sein. Wenn diese trotzdem auch typische Moorbruchvegetation zeigen, dann glaube ich das bei den tieferen Mooren wenigstens, wie Teschendorf und Prüzen, auf ein erneutes Einsetzen von Flussläufen an den Stellen der alten zurückführen zu müssen. Für letzteres hat sich dies schon aus den geologischen Befunden folgern lassen. Bei Teschendorf ergeben es die verschiedenen Sand- und Thonmengen der einzelnen Torfschichten,

von 20—40 cm 32,5 %
„ 40—65 „ 13,5 „
„ 65—100 „ 4,0 „

dass über 65 cm also in der Region des Vivianits und Eisenspates jedenfalls durch Wasser Sand und Thon abgesetzt wurde. Es erfolgte dies, wie wir noch sehen werden unter ähnlichen Verhältnissen wie in Prüzen. In diesem war das, uns gleichsam fossil erhaltene, kleine Bachbett nur der ständige Wasserlauf, häufig trat es aber darüber hinaus und setzte über das ganze schmale Moor Sand und Thon ab.

Nun aber kam dieses Wasser, ebenso wie es schon bei Teschendorf für die Kösterbeck bemerkt wurde und sich bei allen anderen hier in Frage kommenden Wasserläufen aus der Karte zu den „Seeen, Mooren und Flussläufen Mecklenburgs“ von Geinitz ergiebt, schon aus einem anderen Moor. Beobachtet man solche Moorwässer, so findet man an ihrem Grunde sehr häufig dicke Absätze von hellrotem Eisenschlamm. Dass auch über dem Prüzener Moor dieser Eisenschlamm, mit mehr oder weniger Sand sich allmählich zu einer weichen bröckeligen Bodenschicht verbindend abgesetzt wurde, dafür liegt der Beweis in jener schon im Anschluss an den Eisenspat von Prüzen kurz angeführten hellroten Konkretion vor, dem Rest einer ehedem ausgedehnten Schicht. In grosser Ausdehnung haben wir diesen Raseneisenstein in dem an das Teschendorfer Moor angrenzenden Neuendorfer Holze.

Von dem Klump von Doberan habe ich schon gesprochen. Wenn ich für Laupin und Gr. Lunow keine Reste einer ähnlichen Eisenschicht gefunden

habe, so erklärt sich das dadurch, dass dort meine Untersuchungen auf den kleinen Raum von im ganzen keinem Kubikmeter angewiesen waren.

Auf dem tiefen weichen Torfboden war jener Absatz einer festeren Lage zugleich eine Bedingung für das Aufkommen der Erlenvegetation, die ja eisenschüssigen Boden auch lieben.

van Bemmelen hat noch auf die Ansammlung des Eisens durch Mikroben, Leptothrix ochracea Kützing, aufmerksam gemacht.

Mag nun dieses auf die eine oder andere Art oder schliesslich auch noch durch Pflanzen concentriert worden sein, überall möchte ich auf das einstige Vorhandensein einer Raseneisensteinlage schliessen, die nach der Analyse der roten Concrection von Prüzen gleichzeitig einen hohen Kalkgehalt aufwies. Doch ist dies in allen anderen Torfschichten ebenso der Fall.

Abgesehen von ihrer Herkunft ergiebt sich hiernach für die einzelnen Constituenten des Vivianits und Eisenspates folgendes

1. Eisen und Kalk waren in grossem Ueberschuss vorhanden, und es fand eine dauernde Vermehrung statt.
2. Die freie Kohlensäure bildete sich erst allmählich und bildet sich noch mit der fortschreitenden Zersetzung der Pflanzensubstanz.
3. Die Phosphorsäure gelangte namentlich in einem bestimmten Zeitabschnitt in den Torf.
4. Phosphorsäure und Eisen waren in einer Schicht concentriert.

Ich werde nun zuuächst von Teschendorf ausgehen. Das bereits vorhandene Moor war um ungefähr 60—70 cm niederer als jetzt. Es war damals einer Inundation durch kalkreiches Wasser ausgesetzt, das nach früherem auch eine Raseneisenteinlage absetzte. Die Inundation scheint nicht von der Kösterbeck selbst erfolgt zu sein, sondern von einem Zufluss, dessen Bett vielleicht jener Vertiefung entsprach, die das Profil vom Teschendorfer Moor teilweise von 0—16 m angiebt. Das andere Ufer war der nahe gelegene jetzige Ackerboden, dem entlang

auch der Abfluss nach der Kösterbeck erfolgt sein dürfte. Zu dieser Annahme veranlassten mich verschiedene Bohrungen, die von jener Seite her Sandeinlagerungen in den Torf ergaben, wie sie auch das Profil zeigt. In dem Torf, der später auch jene Vertiefungen ausfüllte, habe ich nirgends eine Spur Vivianit gefunden. Wäre damals, als der Hauptabsatz der Phosphorsäure erfolgte, auch hier schon Moor gewesen, dann liesse sich dieser Umstand kaum erklären, während er selbstverständlich ist bei der Annahme eines fliessenden Wassers. Ebenso erklärt sich damit bequem die spätere Ablagerung von eisenschüssigem Sand und Thon über der Vivianitschicht.

Auf dem allmählich fester werdenden Boden siedelten sich nun die Erlen an und sammelten die Phosphorsäure in sich auf, die auch aus den tierischen Resten in ihr Bereich gelangte.

Nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. Köhnlein-Rostock enthält der Torf des dortigen Gesamtmoores 3 % N.

Nun scheint eine allmähliche Ueberschlickung stattgefunden zu haben, da der Moorboden von 20 bis 40 cm den höchsten Sand- und Thongehalt aufweist.

Unter dem Schutze dieser Decke ging mit der Vertorfung die Bildung von Ammoniak und deren Vereinigung mit der Phosphorsäure zu $(NH_4)_3PO_4$ vor sich. Ebenso vereinigte die sich bildende Kohlensäure sich mit Ammoniak zu NH_4HCO_3.

Gleichzeitig bildeten sich entsprechend der allmählichen Zersetzung der Pflanzensubstanz die Humussäuren, welche sowohl mit dem Eisenoxyd des Raseneisensteines als der überlagernden Sand- und Thonschicht jene eigenartige lösliche Verbindung des humussauren Eisenoxydulammoniaks lieferten. Dieses setzte sich mit dem phosphorsauren Ammoniak zu Eisenoxydulphosphat, Vivianit und humussaurem Ammoniak um, das auf neues Eisen einwirken oder mit Kalk kohlensaures Ammoniak und in ihm lösliches Kalkhumat liefern konnte. Dieses Wechselspiel erreichte ein Ende, sobald entweder kein Eisenoxyd mehr da war, was ich indes nicht beobachtet habe,

oder als nach vollständiger Zersetzung der organischen Substanz sich keine Humussäuren mehr entwickelten[1]).

Wenn dann gerade genügend Phosphorsäure vorhanden war, so ist das Eisen sämtlich an diese, der Kalk an Kohlensäure gebunden. Dieser Fall ist unwahrscheinlich.

Oder es war zu wenig Phosphorsäure da; dann wird sich das humussaure Eisenoxydulammoniak mit Kalk und kohlensaurem Ammoniak zu kohlensaurem Eisen umsetzen und wir haben neben gelöstem humussauren Kalk:

I $Fe_3 (PO_4)_2$, $Fe CO_3$, $Ca CO_3$.

Oder die Phosphorsäure war überschüssig vorhanden, dann wird sie auch den Kalk teilweise in das Phosphat umwandeln und wir haben:

II $Fe_3 (PO_4)_2$, $Ca_3 (PO_4)_2$, $Ca CO_3$.

Gehen wir nun zurück auf unsere Analysenresultate mit Ausnahme des nur concretionären Vorkommens von der Terra und des von Doberan, wovon mir keine frische Probe zur Verfügung stand:

	Gr. Lunow	Teschendorf	Laupin	Prüzen
	%	%	%	%
$Fe_3(PO_4)_2$	32,5	49	80,0	80
$FeCO_3$	33,5	44	14,5	—
$CaCO_3$	34,0	7	5,5	3
$Ca_3(PO_4)_2$	—	—	—	17

Es ergiebt sich also ein allmählicher Uebergang vom phosphorsauren zum kohlensauren Eisen und um-

[1]) Bezüglich dieses Prozesses möchte ich als ein Beispiel, wie dieser Vorgang im einzelnen verläuft, von Vivianit inkrustierte Wurzeln aus dem dort an Phosphoriten reichen Wolgathon (Untere Wolgastufe) anführen, die Herr Professor Geinitz so liebenswürdig war, mir von Kolomenskoie südlich von Moskau mitzubringen. Die Bildung des Vivianits erklärt sich so, dass die Wurzeln bei ihrer Verwesung durch die sich bildenden Humussäuren und Kohlensäure Eisen aus dem Lehm in Lösung brachten, und sich dieses ganz analog wie oben als Phosphat niederschlug. Auch in den von mir untersuchten Mooren habe ich Vivianit sehr häufig als Inkrustat von Wurzeln und Holzresten gefunden.

gekehrt vom Kalkcarbonat zum Phosphat entsprechend den unzähligen Möglichkeiten, die nach dieser Erklärung für deren Verhältnis bleiben. Ein Experiment, das hierfür von Interesse ist, hat Wiegmann gemacht. Er übergoss in einer flachen Tasse Limonit bei Zutritt von Luft und Licht mit Wasser aus dem Torfgraben, das dort mit einer metallisch glänzenden Haut überzogen war und etwas freie Humussäure und Pbosphorsäure enthielt, und bekam so einen Absatz von weissem phosphorsaurem Eisenoxydul, der schliesslich auch blau wurde. Aehnliche Experimente habe auch ich ausgeführt und Vivianit erhalten.

So wie bisher ausgeführt wurde, stelle ich mir die Entstehung des Vivianits da vor, wo 20—60 cm der Torfmasse in allenthalben derselben Höhe von dem weissen Niederschlage wie imprägniert erscheinen. Da dieser selbst bei starker Vergrösserung keinen krystallinischen Bau zeigt, scheint er dasselbe zu sein wie das Ferrum phosphoricum der Pharmakopoe, die es mit Na_2HPO_4 aus $FeSO_4$lösung fällt.

Bisher habe ich namentlich von der Thätigkeit der Humussäuren bei der Lösung des Eisens und seinem Wiederabsatz als Phosphat gesprochen. Dasselbe besorgte die bei dem Verwesungsprozess sich ebenfalls bildende Kohlensäure.

$$3FeH_2(CO_3)_2 + 2(NH_4)_3PO_4 + CO_2 = Fe_3(PO_4)_2 + 3(NH_4)_2CO_3$$ [1])

Solange sich noch Humussäuren entwickelten, trat die Kohlensäure zurück. Als diese aber schliesslich anfingen sich selbst teilweise zu Kohlensäure zu oxydieren, und endlich auch die Phosphorsäure vollständig zum Absatz gelangt war, spielte jene die erste Rolle. Zwar vermag sie nicht wie diese unmittelbar ihre Salze auszuscheiden, da sich dieselben in überschüssiger Kohlensäure wieder lösen. Die Bildung des Eisenspates wurde durch das Ammoniak vermittelt, das, wie schon

[1]) Einen analogen Umsetzungsvorgang hat H. Credner für das Kalkphosphat in Anspruch genommen. „Die Phosphoritknollen des Leipziger Mitteloligocäus und die norddeutschen Phosphoritzonen.“ Leipzig 1895. Die Erklärung die darin für die Bildung der Phosphorite gegeben ist, würde auch in den Einzelheiten ganz auf die Muscheln von Kertsch passen, die nach der Verwesung der tierischen Masse im Innern von schönen grossen Viviankrystallen ausgekleidet worden sind. Das Eisen dazu lieferte der Oolith, in den dort Cardien u. a. gehettet liegen.

mitgeteilt, diesem Moore in selten hohem Masse zu eigen ist. Der Prozess ist folgender:

$$FeH_2(CO_3)_2 + 2\,NH_3 = FeCO_3 + (NH_4)_2CO_3$$

Der hohe Ammoniakgehalt ist aber auch weiterhin von Wichtigkeit. Nicht nur für die ebenso stattfindende Abscheidung des Kalkes, sondern selbst des Vivianites. Auch dieser ist nämlich nach Pierre in 10000 Teilen Kohlensäure haltigen Wassers löslich.

Das Eisencarbonat schied sich ähnlich wie bei den Rogensteinen namentlich um Sandkörner aus, und darum finden sich bei ihm meist gegenüber der Organischen Substanz sehr beträchtliche Sandgehalte.

Senft sagt bezüglich der Gestalt der Limonite: „Oft besteht ihre Masse aus lauter hirsen- bis linsengrossen durch ein ockeriges Bindemittel verkitteten Eisenoxydhydratkügelchen und bildet dann eine Art Eisenrogenstein". Diese Beschreibung passt genau hierher, wenn man statt Eisenoxydhydrat- Eisencarbonatkügelchen setzt. Dieselben geben einen weissen Strich, wenigstens reine Vorkommnisse, wie das von Laupin, und sind eisengrau. Die anderen enthalten nämlich alle mehr oder weniger ein ockeriges Bindemittel, das den Fe_2O_3 Gehalt in den Eisenspatanalysen verursacht. Nach deren Ergebnissen wächst jener mit dem Kalkgehalt und umgekehrt wie der Eisenoxydulgehalt. Bevor ich dieses eigentümliche Verhalten zu erklären suche, will ich in einer Tabelle die Resultate der verschiedenen Eisenspate zusammenstellen, wobei ich die Analysenergebnisse jener früher schon mehrfach erwähnten roten Concretion von Prüzen anschliesse:

	Laupin	Gr. Luňow	Teschendorf	Prüzen I	II	III
	%	%	%	%	%	%
$FeCO_3$	50,0	72,5	74,0	39	—	—
$Fe_3(PO_4)_2$	48,0	7,0	3,5	15	17	5,0
$Fe(OH)_3$	0,5	8,5	9,0	27	59	64,5
$CaCO_3$	1,5	12,0	13,5	19	9	5,5
$Ca_3(PO_4)_2$	—	—	—	—	15	25,0
Summa der Kalksalze	1,5	12,0	13,5	19	24	30,5

Nr. II ist die Kruste,
„ III der Kern der roten Konkretion.

Es macht fast den Eindruck, als ob ein Raseneisenstein nur in verschiedenen Stadien der Reduktion vorläge.

Die rote Konkretion ist gewiss in dem Profil vom Prüzener Moor von 0—4 m aufgefallen. Die dort wiedergegebene hellrote Miniumfarbe hat sie auch in der Natur, ebenso die gezeichnete Gestalt und Grösse. Der Breite nach in den Torf hinein konnte ich sie soweit verfolgen, als ich mit dem Spaten kam, ungefähr $^3/_4$ Meter. Ebenso glaubte ich Spuren von ihr $2^1/_2$ Meter in entgegengesetzter Richtung an dem abgebauten Stück erkennen zu können. Da, wie aus der Zeichnung hervorgeht, oberhalb Reste von der Konkretion stehen geblieben sind, dürfte sie ursprünglich dicker gewesen sein. Vor allem aber war ihre seitliche Ausdehnung gemäss ihrer schon erwähnten Entstehung jedenfalls grösser. Dass uns dort nichts von ihr erhalten blieb, erklärt sich vielleicht dadurch, dass diese Schicht all den schon erwähnten Lösungsvorgängen ausgesetzt war, und zwar in den tieferen Torflagen von beiden Seiten, an den Ausläufern der Moore, unmittelbar auf Sand, nur von oben. Aber auch hier ist uns nur unter besonders günstigen Umständen in Prüzen etwas von dem ursprünglichen Material übrig geblieben, doch auch schon verändert. Wie man nach der Analyse des Kernes jenes Limonites annehmen muss, war dieser stark kalkhaltig, und es erklärt sich nun leicht, warum mit abnehmendem Kalkgehalt auch die Menge des Eisenoxydhydrates abnimmt.

Die Phosphorsäure und namentlich die Kohlensäure, die mit Eisenoxyd unmittelbar überhaupt keine Verbindung eingehen kann, wirkten in erster Linie auf den Kalk als die stärkere Base und hier wieder zuerst die Phosphorsäure als die stärkere und dann die Kohlensäure und ebenso ging es bei der Einwirkung auf das Eisen. Wir haben daher bei den kalkreichsten Proben III und II gar kein $FeCO_3$, und von da ab nimmt dasselbe im allgemeinen mit der Abnahme der Kalksalze zu. Indes hängt das zunächst von dem gegenseitigen Mengen-Verhältnis der beiden Säuren ab. Je mehr wir nach der Aussenseite des

ehemaligen Limonites kommen, desto mehr war derselbe den Säuren ausgesetzt, desto mehr sank jedoch auch die Menge der leichter löslichen Kalksalze gegenüber den Eisenoxydulsalzen und zugleich damit auch die Menge des durch jene vor der Reduktion geschützt gewesenen Eisenoxyd-Hydrates. So haben wir schliesslich bei 1,5 % $CaCO_3$ nur noch 0,5 % $Fe(OH)_3$ in dem Eisenspat von Laupin.

Aber kann man diesen noch so nennen, nachdem er nur 50 % $FeCO_3$ gegen 48 % $Fe_3(PO_4)_2$ enthält. Jedenfalls war er frisch, rein-stahlgrau und hart.

Man sieht, es bestehen Uebergänge von dem einen Mineral zum anderen. Ganz frei vom anderen war nur der Vivianit von Prüzen.

Nach meinen letzten Bemerkungen könnte es vielleicht bequem erscheinen, den Vivianit nur auf die letzte Art entstanden zu glauben. Dass er es teilweise so ist, beweist, dass ich ihn auf jenem Raseneisenstein aufsitzend gefunden habe. Ebenso habe ich ihn auch in Drusen von Eisenspat beobachtet. In einer Hühnerei grossen Druse von Teschendorf, die ganz mit dem blauen Mineral ausgekleidet war, sah man sehr schön die Oeffnung, durch welche die Phosphorsäure eingedrungen war. Ebenso waren die grossen Klumpen von Eisenspat, die ich dort fand, äusserlich teilweise blau. Die Bildungsbedingungen für ein so beständiges Mineral sind eben zahlreich.

Dass es aber da, wo es als Imprägnation des Torfes auftritt, sich nach der ersterwähnten Weise aus Lösungen seiner Konstituenten niedergeschlagen hat, dafür halte ich gerade die Zusammensetzung des Vivianits von Prüzen für einen Beweis. Wäre er dort z. B. aus $FeCO^3$ entstanden, so hätten wir sicherlich darin auch einen Gehalt davon, der sich ja, nach den anderen Vorkommnissen zu urteilen, sehr leicht einschleicht. Hätten wir andrerseits ihn direkt aus dem Raseneisenstein entstanden zu denken, so wäre, wo sich gerade aus diesem der Eisenspat bildete, dessen Fehlen im Vivianit ebensowenig zu begreifen. Vor allem würde eine derartige Erklärung nicht der eigenartigen Erscheinung einer gleichsam in einer Höhe erfolgten Imprägnation gerecht werden.

Vivianit scheint sich also überall bilden zu können, wo nur die nötigen Mengen Eisen,

Phosphorsäure und vielleicht auch Ammoniak vorhanden ist, um eine Auflösung in kohlensaurem Wasser zu verhindern. Das Doberaner Vorkommen möchte ich den anderen anschliessen. Dadurch, dass mir kein frisches Material zur Verfügung stand, konnte ich zwar nicht konstatieren, ob es auch hier zur Bildung von Eisenspat gekommen ist. Dass sich aber auch hier der Vivianit erst nach vorheriger Lösung aus dem Raseneisenstein gebildet hat, beweist der Sandgehalt der bei dem Klump 33,33 % gegen 6,04 % organische Substanz, beim Vivianit 2,28 % gegen 24,14 % beträgt. Es würde dies auch die Bildung von $FeCO_3$ wahrscheinlich machen. Keinen Eisenspat dagegen fand ich bei der Terra, ebenso auch den Vivianit nicht wie sonst in durchgehender Lagerung. Die kleinen blauen Knollen dort halte ich nur für einstige rote oder braune Ockerausscheidungen, wie sie noch jetzt dort zahlreich im Torfe liegen und wohl auch noch wie jene durch allmählichen Zufluss von Phosphorsäurelösungen in Vivianit übergehen werden.

Ich habe bisher nur von der erdigen Varietät gesprochen. Man hat den Vivianit indes auch krystallisiert im Torf gefunden. Meines Wissens jedoch stets nur in Höhlungen von Knochen. Ich habe in Teschendorf auch kleine Krystalle davon in zwei Drusen im Eisenspat gefunden. Sie waren schön hellblau, stark doppelbrechend, nicht über einen Millimeter lang und von der bekannten langsäuligen Form. Eine Oeffnung, durch die der Zufluss der Phosphorsäure erfolgt wäre, liess sich in diesen Fällen nicht wahrnehmen. Sie scheint also nur sehr allmählich in jene Höhlungen gedrungen zu sein, und dies würde da auch ein Auskrystallisieren erklären, das bei dem schnellen Abscheidungsvorgang der erdigen Vorkommen nicht stattfinden konnte.

Ich komme nun nochmals auf den Eisenspat. Es hat sich ergeben, dass er entsprechend seiner leichteren Löslichkeit in kohlensaurem Wasser in viel höherem Masse von dem reichlichen Vorhandensein von Ammoniak im Torfe abhängt. „Weil die Phosphorsäure sich durch die Verwesungssubstanzen ihre Eisenbasis nicht mehr rauben lässt“,[1]) so ist wohl das

[1]) Senft. Die Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildungen, pag. 195.

Nebeneinanderexistieren freier Humussäuren und des Vivianits, nicht aber auch des Eisenspates möglich. Derselbe kann, wie aus meinen Ausführungen hervorgegangen, sich also erst einstellen, wenn die Bildung von Humussäuren nach vollständiger Vertorfung der Pflanzensubstanz aufgehört hat, und diese sämtlich an überschüssig vorhandenes Eisen und Kalk gebunden und ferner alle Phosphorsäure zum Absatz gelangt ist. Es ist aber auch ein Schutz vor den mit dem Weiterwachsen des Moores oberhalb sich stets neu entwickelnden Pflanzensäuren nötig. Dementsprechend habe ich überall über der die beiden Mineralien führenden Schicht einen Absatz von Sand und Thon beobachten können und darüber eine stark eisenschüssige Krume, wie das bei Teschendorf näher ausgeführt wurde, wodurch die sich bildenden Humussäuren teils sofort neutralisiert, teils von jener Schicht zurückgehalten wurden. Nur bei der Terra fand sich dafür eine entsprechend kalkreiche Schicht. Damit hängt es wohl zusammen, dass es unterhalb derselben nur zu Ausblühungen von kohlensaurem Kalk kommt, der hier den Eisenspat zu vertreten scheint.

In ihm liegt also ein in unseren Mooren nur seltenes Mineral vor und da es, wie in der Einleitung schon ausgeführt, keineswegs dazu angethan ist, die Aufmerksamkeit auf sich zu lenken, ist seine erst so späte Entdeckung begreiflich.

Den besten Ueberblick über das hiermit besprochene, gewährt vielleicht eine Zusammenstellung der Analysenresultate der einzelnen Vivianite und Eisenspate.

	Teschendorf		Gr. Lunow		Laupin		Prüzen	
	Vivianit %	Eisenspat %	Vivianit %	Eisenspat %	Vivianit %	Eisenspat %	Vivianit %	Eisenspat %
$FeCO_3$	44	—	33,5	—	14,5	—	—	—
	—	74,0	—	72,5	—	50,0	—	39
$Fe_3(PO_4)_2$	49	—	32,5	—	80,0	—	80	—
	—	3,5	—	7,0	—	48,0	—	15
$CaCO_3$	7	—	34,0	—	5,5	—	3	—
	—	13,5	—	12,0	—	1,5	—	19
$Ca_3(PO_4)_2$	—	—	—	—	—	—	17	—
$Fe(OH)_3$	—	9,0	—	8,5	—	0,5	—	27

Für die Entstehung der beiden Mineralien in den von mir untersuchten Mooren ergiebt diese Arbeit:

I. Der Vivianit ist, als reines Ferrophosphat nur unter Luftabschluss, sonst aber sehr beständig.

Er ist das Resultat der Einwirkung von phosphorsaurem Ammonium:

1) Auf Lösungen von Eisen als humussaures Eisenoxydulammoniak und als doppelkohlensaures Eisen.
2) Auf einen Raseneisenstein.
3) Auf Eisenspat.

II. Der Eisenspat ist nur existenzfähig bei Luftabschluss und Abwesenheit freier Humussäuren.

Seine Bildung erfolgt bei reichlichem Vorhandensein von Ammoniak:

1) Durch Niederschlag aus Lösung als doppeltkohlensaures Eisen.
2) Durch Reduktion eines Raseneisensteines durch kohlensaures Wasser.

Im Zusammenhange hiermit ist das Auftreten der beiden Mineralien in den untersuchten Fällen an aus Erlenbrüchen mit reicher Farnvegetation hervorgegangene Torfschichten geknüpft.

Obschon die Phosphate in Folge der Anwendung künstlicher Düngemittel in der Landwirtschaft eine grosse Bedeutung erlangt hatten, und durch den Thomas-Guilchristprozess auch phosphorhaltige Eisenerze nicht nur verwendbar, sondern durch Gewinnung des Thomasmehls sogar wertvoll geworden waren, hat der Vivianit, trotzdem er nach Beseitigung der organischen Substanz durch Glühen bis 30 % P_2O_5 enthält, noch keine Verwendung gefunden. Er liegt nirgends im Bereich von Hochöfen, wo man ihn als wertvollen Zuschlag benutzen könnte und einen Transport verträgt er infolge seines relativ doch immerhin nur niederen Preises nicht.

Es ist daher vorgeschlagen worden, ihn direkt als Düngemittel anzuwenden. So meint Rördam, nachdem er den Phosphorsäuregehalt des Glührückstandes verschiedener Vivianite mitgeteilt hat: „Das sind also sehr bedeutende Phosphorsäuremengen, die der nordseeländische Vivianit enthält. Daher kann man ihn ohne Zweifel mit Vorteil auf die eine oder andere Art anwenden. Wie es aber für den Landmann

am vorteilhaftesten ist, ob er nämlich systematisch den Abbau eines vivianitführenden Torflagers betreiben oder sich begnügen soll, gelegentlich beim Torfstechen oder einer Grabenanlage freikommende Schichten zu sammeln, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden."

Am meisten wurde die Aufmerksamkeit hierauf durch Dr. Richard Klebs[1]) durch einen auch veröffentlichten Vortrag gelenkt. Er empfiehlt darin ausser dem Vivianit vor allem die ausgedehnten Lager des dortigen Raseneisensteins mit einem durchschnittlichen Phosphorsäuregehalt von 9 %. „Ich würde den Vorschlag machen, den Raseneisenstein einfach in einem Kollergange zu pulvern und ihn direkt im entsprechenden Verhältnis für die Thomasschlacke als Düngemittel probeweise zu verbrauchen. Dabei ist natürlich auch die Kalkzufuhr zu berücksichtigen. Wo die Verhältnisse es gestatten, könnte man den gepulverten Raseneisenstein mit dem halben oder gleichem Quantum Wiesenkalk mengen, in Ziegel streichen und in einfachen Feldöfen brennen." Das letztere ist gewissermassen schon geschehen bei den alten Schlackenbergen von Kutzburg mit 9 % P_2O_5 und 11 % Kalk, wo früher wie in Wondolleck Raseneisensteine verhüttet wurden.

Auf diese Anregung hin, die für die Landwirtschaft jener Gegend von dem grössten Nutzen zu werden versprach, nahm selbst das Ministerium sich der Sache an, und in seinem Auftrage erstattete Dr. Klien, der Vorsteher der Königsberger Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt, ein Gutachten. Zufolge Heft 6 der Zeitschrift für praktische Geologie, Juni 1897, Referat pag. 231, „besteht danach Dr. Klebs' Voraussetzung, dass die Pflanzen das phosphorsaure Eisenoxyd aufzulösen im Stande seien, nicht zu Recht. Eine Aufschliessung desselben jedoch und Ueberführung des Phosphors in für Pflanzen leicht lösliche Verbindungen würde einen Kostenaufwand erfordern, der den Preis des Thomasmehls für Ostpreussen noch übersteige."

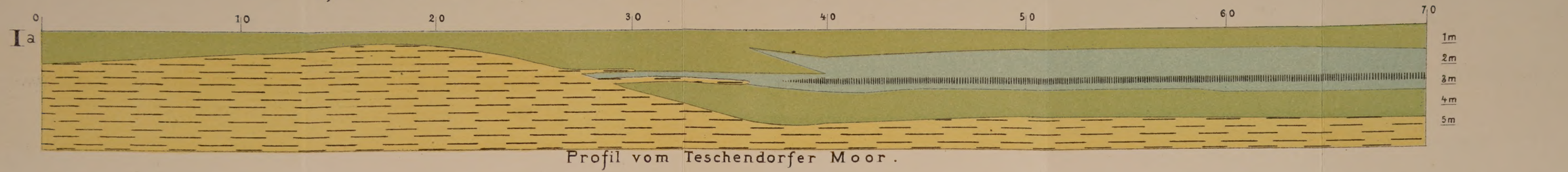
Bei der Wichtigkeit dieser Frage für die Landwirtschaft habe auch ich einen analytischen Versuch über die Brauchbarkeit des Vivianits als Düngemittel angestellt. In einem Ofen wurden 8,0 kg Torf mit

[1]) Klebs. Das Sumpferz unter besonderer Berücksichtigung des in Masuren vorkommenden. Königsberg 1896.

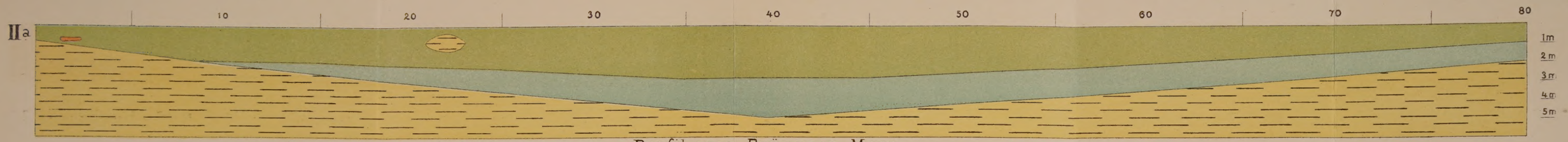
Vivianit verbrannt und 4,1 kg oder 51,2 % Asche erhalten. Diese ergab 5 % P_2O_5, aber weder unmittelbar oder nach dem Glühen mit Kalk eine Spur citratlösliche Phosphorsäure. Es ist also der Vivianit ebensowenig wie die phosphorsäurehaltigen Raseneisensteine als Düngemittel verwendbar.

Sie aufzuschliessen ist bisher nur im Convertor des Martin-Guilchristprozesses gelungen. Ein ebendahin zielendes Patent von Dr. Paul Degener, Emil Naumann und Paul Dietrich „Neues Verfahren zur Entphosphorung der Eisenerze und anderer Mineralien“ mittelst Steinsalz scheint das, was es versprach, nicht gehalten zu haben. Die Vivianit- und Limonitlager des norddeutschen Tieflands zu verwerten, bleibt der Zukunft vorbehalten.

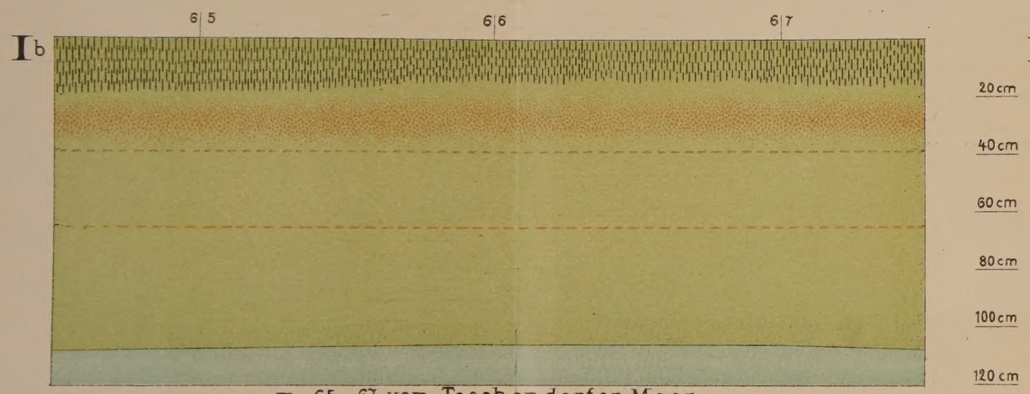
Profile aus Vivianit führenden Torfmooren Mecklenburgs



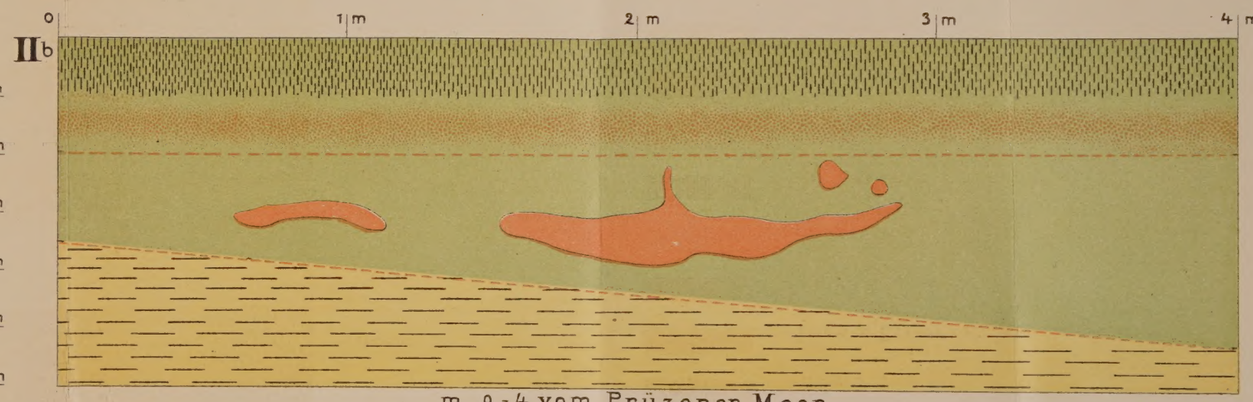
Profil vom Teschendorfer Moor.



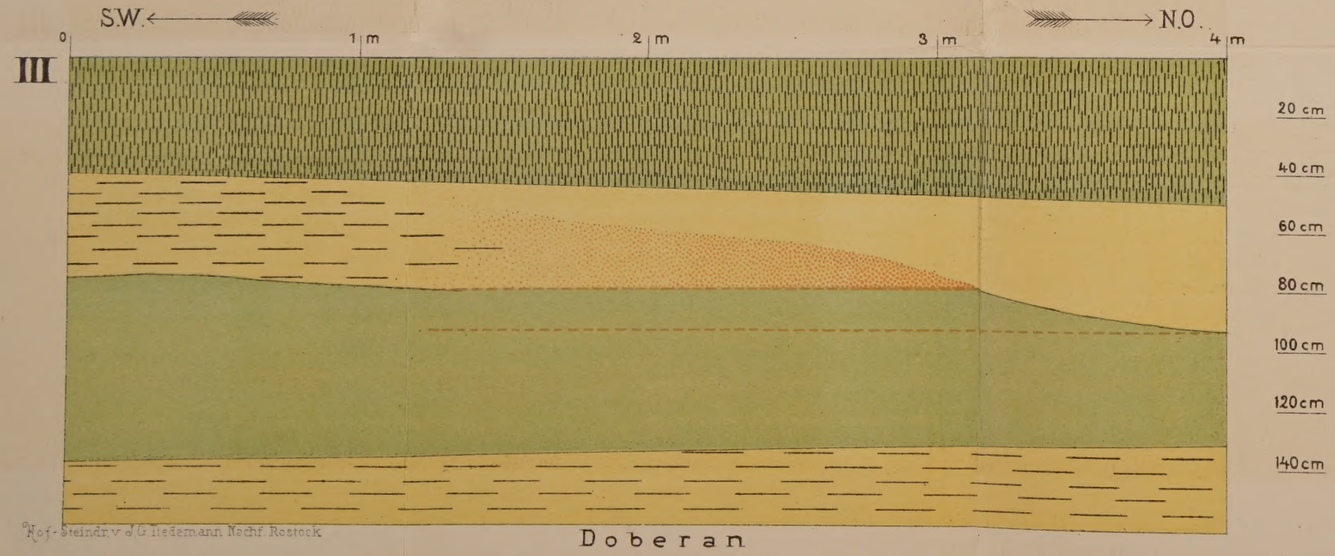
Profil vom Prüzener Moor.



m 65 - 67 vom Teschendorfer Moor.



m 0 - 4 vom Prüzener Moor.



Doberan

Farben Erklärung:

- Torf.
- Humusschicht.
- Thon- & Eisenhaltiger Torf.
- Raseneisen.
- Seekreide.
- kalkreicher Torf.
- Sand.
- Klump.
- Lehm.
- Grenzen des Vivianits.

Hof-Steindr. v. G. Hedemann Nachf. Rostock.

Gärtner. gez. 1897.